

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



03 OCT 2004  
[Barcode]

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/084489 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03733

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) DE  
102 28 120.3 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): MNEMOSCIENCE GMBH [DE/DE];  
Pauwelsstrasse 19, 52074 Aachen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LENDLEIN, Andreas  
[DE/DE]; Sundgauerstrasse 142, 14167 Berlin (DE).  
LANG, Günther [DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354  
Reinheim (DE). KRATZ, Karl [DE/DE]; Pestalozzistrasse  
11, 41236 Mönchengladbach (DE). KRAUSE,  
Thomas [DE/DE]; Ebenstädter Kirchstrasse 16, 64297  
Darmstadt (DE). KALBFLEISCH, Axel [DE/DE]; Am  
Kaiserschlag 80, 64295 Darmstadt (DE). ALLWOHN,

Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558 Burgschwalbach  
(DE). BURGHHAUS, Johannes [DE/DE]; Raibacher Tal  
21, 64823 Gross-Umstadt (DE). SENDELBACH, Ger-  
hard [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 22, 64297 Darmstadt  
(DE). BEYER, Angelika [DE/DE]; Schönbornstrasse  
8, 63857 Waldaschaff (DE). MATTINGER, Detlef  
[DE/DE]; Am Mühlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE).  
UHL, Stefan [DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295  
Darmstadt (DE). BIRKEL, Susanne [DE/DE]; Felsin-  
strasse 33, 64285 Darmstadt (DE). DUCHSCHERER,  
Anja [DE/DE]; Pfortenstrasse 59, 65589 Hadamar (DE).  
HASSON, Tareq, Ali, Abdulla [DE/DE]; Mauerstrasse  
92, 53064 Aachen (DE). JIANG, Hong-Yan [CN/DE];  
Monheimsallee 1, 52062 Aachen (DE). MÖRSHEIM,  
Simone [DE/DE]; Burgstrasse 54 A, 52249 Eschweiler  
(DE). GHAZLAN, Yasmin [DE/DE]; Schurzelterstrasse  
525, 52074 Aachen (DE).

(74) Anwalt: GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR  
& SCHWANHÄUSSER; Maximilianstrasse 58 80538  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CREATING SHAPE MEMORY EFFECTS ON HAIR BY COMBINING SHAPE MEMORY POLY-  
MERS WITH CATIONIC ACTIVE INGREDIENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN DURCH KOM-  
BINATION VON FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN MIT KATIONAKTIVEN WIRKSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for achieving a retrievable reshaping of the hair. According to the invention, a preparation containing at least one first active ingredient or active ingredient complex is applied to the hair. Said preparation alone or in combination with other substances can give the hair a shape-memory effect once it has been applied to the hair and has undergone the inventive treatment. The preparation also contains at least one second active ingredient, which is a cationic substance. The hair is given a specific (permanent) style and said permanent style is fixed by inducing a chemical or physical modification to the applied active ingredients. After a desired or undesired deformation of the memory shape, the original memory shape can be reproduced by a physical stimulation. In addition to the permanent hairstyle, a second (temporary) style can be imprinted. The invention also relates to a method for reproducing a previously programmed, permanent hairstyle, which has been temporarily reshaped or deformed in another manner into a temporary style.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung auf das Haar aufgebracht, welche mindestens einen ersten Wirkstoff oder Wirkstoffkomplex enthält, welcher alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage ist, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der erfindungsge-  
mässen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen. Die Zusammensetzung enthält zusätzlich mindestens einen zweiten Wirkstoff, bei dem es sich um einen kationaktiven Stoff handelt. Das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschließend wird die permanente Form durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert, wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation wiederherstellbar ist. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor program-  
mierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.



A1

WO 03/084489



MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON FORMGEDÄCHTNISEFFEKTEN AUF HAAREN DURCH KOMBINATION  
VON FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN MIT KATIONAKTIVEN WIRKSTOFFEN

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur
- 5 Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Kombinationen aus kationaktiven Wirkstoffen und Wirkstoffen, welche den Haaren einen Formgedächtniseffekt verleihen, insbesondere von Formgedächtnispolymeren oder von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren.
- 10
- Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder
- 15 Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer
- 20 erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der
- 25 Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine
- 30 Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten. Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von  $T_g$  die Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter  $T_g$  fixiert. Bei erneutem Erwärmen oberhalb  $T_g$  erweicht das Polymer und eine neue Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Zusammensetzungen mit einer verbesserten Wirksamkeit und Performance im Hinblick auf eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine verbesserte Wirksamkeit oder Performance kann z.B. eine verbesserte Haftung am Haar, eine verbesserte Dauerhaftigkeit der Wirkung, höhere Wiederherstellungsgrade einer programmierten Frisurenform etc. sein. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird, wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen ersten  
5 Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt  
10 zu verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen;
  - vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der  
15 Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
  - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der  
20 Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.

Eine Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung unter Verwendung einer Wirkstoffzusammensetzung in der mindestens  
25 zwei Stoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer Anwendung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.

- 30 Hierbei können die mindestens zwei Stoffe entweder den oben genannten ersten Wirkstoff und den oben genannten, kationaktiven zweiten Wirkstoff umfassen oder die mindestens zwei Stoffen bilden den oben genannten Wirkstoffkomplex.

Eine besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebracht  
Zusammensetzung ein vernetzbares Makromer ist, welches nach
- 5 Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
  - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
  - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
- 10 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangs-
- 15 temperatur  $T_{trans}$  aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das

20 oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch

30 Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt.

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass

sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente. Der Formgedächtnis -Effekt von Haaren ist die Eigenschaft, dass eine bestimmte Frisurenform (permanente Gedächtnisform) nach einer Deformation spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus im wesentlichen wiederhergestellt werden kann, d.h. bei einem ersten Relaxationszyklus vorzugsweise zu mindestens 30%, besonders bevorzugt zu mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise zu mindestens 60%, besonders bevorzugt zu mindestens 80% oder 90%.

. 30

Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen

- miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationsreaktion, eine
- 5 Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch
- 10 elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.
- 15 Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  auf. Hierbei kann es sich um eine Schmelztemperatur  $T_m$  oder um eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der
- 20 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Die Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ ), insbesondere mindestens  $30^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $40^{\circ}\text{C}$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten
- 25 Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

- Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im
- 30 Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation



wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer  
5 Haarsträhne erfolgen.

Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können.

10 Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer

15 Übergangstemperatur  $T_{trans}$  sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei

20 über- oder unterschreiten der  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden:

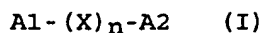
25 Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch

30 ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende

Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und  
5 eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.

10

Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Fromgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur  $T_{trans}$  und geeignete Elastizitätsmodule ober-  
15 und unterhalb von  $T_{trans}$  verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen  
20 Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder  
25 Methacrylatgruppen. Das Segment  $(X)_n$  steht vorzugsweise für Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit  
30 Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren,

ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder Methacrylaten substituiert sind.

- Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly( $\beta$ -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen.
- Synthetisch modifizierte natürliche Polmere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Celluloseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfate Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

- Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinyl alcohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Poly(lactid-co-glycolide), Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele

- geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly(laurylmethacrylat),
- 5 Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly-(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat);
- 10 Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-( $\epsilon$ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer
- 15 Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B.
- 25 solche der allgemeinen Formel
- $$R-(X')_n-A_3 \quad (II)$$
- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A<sub>3</sub> für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')<sub>n</sub>- für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
- 30 A<sub>3</sub> ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das Segment (X')<sub>n</sub> steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.

- Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
- 5 Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen vorzugsweise C1- bis C30-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A), die auch allein einsetzbar ist, sind bevorzugt: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)di-
- 10 methacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat,
- 15 Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.

Eine weitere besondere Ausführungsform betrifft ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- der erste Wirkstoff der auf das Haar aufgebracht
- 20 Zusammensetzung ein Formgedächtnispolymer ist, welches mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  aufweist und
- a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ ,
- 25 die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als 10°C oberhalb Raumtemperatur liegt, und
- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens 10°C unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt,
- 30 aufweist,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.

- Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  und die Haarform wird durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur,
- 5 vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc.
- 10 und anschließend Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer halbfesten Masse, cremartig oder wachsartig.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt. Anschließend
- 20 wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert.
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
- 25 Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine
- 30 Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter

Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

- 5 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht.
- 10 Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert.

- Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten
- 15 permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es
- 20 sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges
- 25 (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

30

Erfindungsgemäß geeignete physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere weisen mindestens zwei Übergangstemperaturen  $T_{trans}$  und  $T'_{trans}$  auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen  $T_m$  oder um Glas-

übergangstemperaturen  $T_g$  handeln. Oberhalb von  $T_{trans}$  weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von  $T_{trans}$ . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur  $T_{trans}$  ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ), insbesondere mindestens  $30^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $35^\circ\text{C}$  oder mindestens  $40^\circ\text{C}$  und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.  $T_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für  $T_{trans}$  sind z.B. von  $25$  bis  $100^\circ\text{C}$ , von  $30$  bis  $75^\circ\text{C}$ , von  $35$  bis  $70^\circ\text{C}$  oder von  $40$  bis  $60^\circ\text{C}$ . Die obere Übergangstemperatur  $T'_{trans}$  liegt über  $T_{trans}$  und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird.  $T'_{trans}$  liegt vorzugsweise soweit oberhalb von  $T_{trans}$ , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt  $T'_{trans}$  mindestens  $10^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt mindestens  $20^\circ\text{C}$  oder mindestens  $30^\circ\text{C}$  oberhalb  $T_{trans}$ . Die Differenz zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  kann beispielsweise von  $10$  bis  $80^\circ\text{C}$ , von  $20$  bis  $70^\circ\text{C}$  oder von  $30$  bis  $60^\circ\text{C}$  betragen. Geeignete Bereiche für  $T'_{trans}$  sind z.B. von  $40$  bis  $150^\circ\text{C}$ , von  $50$  bis  $100^\circ\text{C}$  oder von  $70$  bis  $95^\circ\text{C}$ .

Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind Polymere, welche aus mindestens einem harten Segment und mindestens



einem weichen Segment bestehen. Das harte Segment weist physikalische Vernetzungen auf und hat eine Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur, vorzugsweise mehr als  $10^{\circ}\text{C}$  oberhalb  $20^{\circ}\text{C}$  liegt. Das weiche Segment hat eine

5 Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$ , vorzugsweise um mindestens  $10^{\circ}\text{C}$  unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt. Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Es kann

10 sich um lineare Di-, Tri-, Tetra- oder Multiblockcopolymere, um verzweigte, dendritische oder gepfropfte Copolymere handeln. Vorzugsweise handelt es sich nicht um lineare Polyetherurethane, die Bis(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon enthalten. Das Molekulargewicht der Polymere kann beispielsweise von 30000 bis

15 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Geeignete physikalisch vernetzte Formgedächtnispolymere sind in der WO 99/42147 beschrieben und werden dort als thermoplastische Polymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147 beschriebenen thermoplastischen Polymere sowie die dort

20 beschriebenen Herstellungsmethoden sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von  $T_{trans}$  ist vorzugsweise mindestens 10, besonders

25 bevorzugt mindestens 20. Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln. Geeignete natürliche oder synthetische Polymersegmente sind die gleichen wie die oben für die vernetzbaren

30 Makromere genannten.

Geeignete Formgedächtnispolymere sind insbesondere Multiblock-Copolymere, welche mindestens eine erste Art von Blöcken und mindestens eine davon verschiedene zweite Art von Blöcken

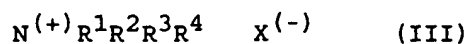
aufweisen, wobei die Blöcke bewirken, dass das Multiblock-Copolymer zwei verschiedene Übergangstemperaturen aufweist. Geeignete Multiblock-Copolymere sind insbesondere solche, die hergestellt sind aus mindestens zwei verschiedenen Macrodiolen und  
5 mindestens einem Diisocyanat. Macrodiole sind Oligomere oder Polymere mit mindestens zwei freien Hydroxygruppen. Oligomere bestehen in der Regel aus mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei, insbesondere 4 bis 20, 5 bis 15 oder 6 bis 10 Monomeren. Die Macrodiole können die allgemeine Formel HO-A-OH aufweisen, wobei A  
10 eine divalente, oligomere oder polymere Gruppe bedeutet, vorzugsweise Polyester oder Oligoester. Das Diisocyanat kann die allgemeine Formel OCN-B-NCO aufweisen, wobei B für eine divalente organische Gruppe steht, vorzugsweise für eine Alkylen- oder Arylengruppe, die mit weiteren Substituenten substituiert sein  
15 kann. Die Alkylen-Gruppe kann linear, verzweigt oder cyclisch sein und hat vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome, besonders bevorzugt 2 bis 20 oder 5 bis 15 C-Atome.

Besonders bevorzugte Formgedächtnispolymere sind die in der WO  
20 99/42147 beschriebenen Copolyesterurethane, insbesondere den Reaktionsprodukten aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-poly-lactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligo-lactonen und (b) mindestens einem Diisocyanat, bevorzugt  
25 Trimethylhexan-1,6-diisocyanat. Besonders bevorzugt sind Makrodiole aus Poly(para-dioxanon) (PDX), Poly(pentadecalacton) (PDL), Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL), Poly(L-lactid-co-glycolid) (PLGA). Die Molmassen der Makrodiole liegen bevorzugt im Bereich von 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis  
30 15000. Die Molmassen der resultierenden Multiblock-Copolymere betragen bevorzugt  $M_w$  = von 30000 bis 1000000, besonders bevorzugt von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 g/mol, bestimmbar durch GPC. Die Polydispersitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 1,7 - 2,0.

Kationaktive Wirkstoffe

Kationaktive Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie entweder  
 5 mindestens eine permanent kationische Gruppe im Molekül tragen,  
 beispielsweise eine Iminiumgruppe oder eine Ammoniumgruppe,  
 insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe oder dass sie mindestens  
 eine Gruppe tragen, die kationisierbar ist, beispielsweise eine  
 primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppe, welche durch  
 10 Protonierung kationisierbar ist, wobei quaternäre Ammoniumgruppen  
 bevorzugt sind. Der kationaktive Wirkstoff ist eine Substanz, die  
 auf Grund der kationischen oder kationisierbaren Gruppe eine  
 Substantivität zu menschlichem Haar aufweist. Geeignete  
 kationaktive Stoffe sind z.B. Tenside mit kationischen oder  
 15 kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische Tenside,  
 betainische oder amphotere Tenside; Polymere mit kationischen oder  
 kationisierbaren Gruppen, insbesondere kationische, betainische  
 oder amphotere Polymere; Silikonverbindungen mit kationischen oder  
 kationisierbaren Gruppen, insbesondere diquaternäre oder  
 20 polyquaternäre Siloxane oder Amodimethicone; kationisch  
 derivatisierte Proteine; kationisch derivatisierte  
 Proteinhydrolysate oder Betain.

Geeignete kationaktive Tenside sind Tenside, welche sowohl eine  
 25 quaternäre Ammoniumgruppe als auch eine hydrophobe Gruppe  
 enthalten. Dabei kann es sich um kationische oder um amphotere,  
 betainische Tenside handeln. Geeignete kationische Tenside  
 enthalten Aminogruppen oder quaternisierte hydrophile  
 Ammoniumgruppen, welche in Lösung eine positive Ladung tragen und  
 30 durch die allgemeine Formel (III) dargestellt werden können,

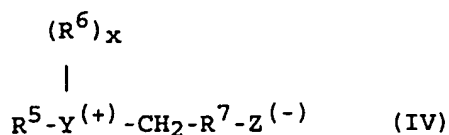


wobei R1 bis R4 unabhängig voneinander aliphatische Gruppen,  
 aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen,

- Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei mindestens ein Rest mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt, beispielsweise ein Halogen, Acetat, Phosphat, Nitrat oder
- 5 Alkylsulfat, vorzugsweise ein Chlorid. Die aliphatischen Gruppen können zusätzlich zu den Kohlenstoffatomen und den Wasserstoffatomen auch Querverbindungen oder andere Gruppen wie beispielsweise weitere Aminogruppen enthalten.
- 10 Beispiele für geeignete kationische Tenside sind die Chloride oder Bromide von Alkyldimethylbenzylammoniumsalzen, Alkyltrimethylammoniumsalze, z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Tetradecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, die
- 15 Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylpyridiniumsalze, z.B. Lauryl- oder Cetylpyridiniumchlorid, Alkylamidoethyltrimethylammoniumethersulfate sowie Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, z.B. Alkylmethyloxide oder Alkylaminoethyltrimethylammoniumethersulfate. Besonders bevorzugt ist
- 20 Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Geeignete amphotere Tenside sind Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen der Formel (IV)

25



- wobei  $R^5$  eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen und 0 bis etwa 10 Ethylenoxideinheiten und 0 bis 1 Glycerineinheit darstellt; Y eine
- 30 N-, P- oder S-haltige Gruppe ist;  $R^6$  eine Alkyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen ist; X gleich 1 ist, falls Y ein Schwefelatom ist und X gleich 2 ist, wenn Y ein

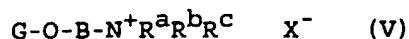
Stickstoffatom oder ein Phosphoratom ist; R7 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen ist und Z<sup>(-)</sup> eine Carboxylat-, Sulfat-, Phosphonat- oder Phosphatgruppe darstellt.

- 5   Andere amphotere Tenside wie Betaine sind ebenso geeignet für das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel. Beispiele für Betaine umfassen C8- bis C18-Alkylbetaine wie Cocodimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylcarboxymethylbetain, Lauryldimethylalphacarboxyethylbetain, Cetyldimethylcarboxymethylbetain, Oleyldimethylgammacarboxypropylbetain und Laurylbis(2-hydroxypropyl)alphacarboxyethylbetain; C8- bis C18-Sulfobetaine wie Cocodimethylsulfopropylbetain, Stearyl-dimethylsulfopropylbetain, Lauryldimethylsulfoethylbetain, Laurylbis-(2-hydroxyethyl)sulfopropylbetain; die Carboxylderivate
- 10   des Imidazols, die C8- bis C18-Alkyldimethylammoniumacetate, die C8- bis C18-Alkyldimethylcarbonylmethylammoniumsalze sowie die C8- bis C18-Fettsäurealkylamidobetaine wie z.B. das Kokosfettsäureamidopropylbetain und das N-Kokosfettsäureamidoethyl-N-[2-(carboxymethoxy)ethyl]-glycerin
- 15   (CTFA-Name: Cocoamphocarboxyglycinate) und Cocamidopropyl Hydroxysultaine.
- 20

- Bei den geeigneten kationaktiven Polymeren handelt es sich vorzugsweise um haarfestigende oder um haarkonditionierende
- 25   Polymere. Geeignete Polymere enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren der Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen
- 30   enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete kationische Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine kationische Gruppe tragen, insbesondere ammoniumsubstituierte Vinylmonomere wie z.B.

- Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z.B.
- 5 Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alkylvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie z.B. C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.
- 10 Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit nicht kationischen Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylcaprolactam,
- 15 Vinylpyrrolidon, Vinylester, z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.
- 20 Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind beispielsweise die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere, z.B. Polyquaternium-1, Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-8,
- 25 Polyquaternium-9, Polyquaternium-10, quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11), Polyquaternium-12, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Methyl-
- 30 vinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16), Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-30, Polyquaternium-31, Polyquaternium-32, Polyquaternium-33, Polyquaternium-34, Polyquaternium-35,

- Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-42, Polyquaternium-43, Polyquaternium-44, Polyquaternium-45, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-48, Polyquaternium-49, Polyquaternium-50, 5 Polyquaternium-51, Polyquaternium-52, Polyquaternium-53, Polyquaternium-54, Polyquaternium-55, Polyquaternium-56. Geeignet sind auch quaternäre Silikonpolymere bzw. -oligomere wie z.B. Silikonpolymere mit quaternären Endgruppen (Quaternium-80). Von den kationischen Polymeren, die in dem erfindungsgemäßen Mittel 10 enthalten sein können, ist z.B. Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylatmethosulfat Copolymer, das unter den Handelsbezeichnungen Gafquat® 755 N und Gafquat® 734 vertrieben wird und von denen Gafquat® 755 N besonders bevorzugt ist, geeignet. Weitere kationische Polymere 15 sind beispielsweise das unter dem Handelsnamen LUVIQUAT® HM 550 vertriebene Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazoliminmethochlorid, das unter dem Handelsnamen Merquat® Plus 3300 vertriebene Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das unter dem Handelsnamen Gaffix® 20 VC 713 vertriebene Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam und das unter dem Handelsnamen Gafquat® HS 100 vertriebene Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer. Geeignet sind auch kationische Polyurethane, z.B. gebildet aus mindestens 25 einem organischen Diisocyanat und mindestens einer organischen, mit mindestens einer quaternären Ammoniumgruppe substituierten Dihydroxyverbindung; zusätzlich können auch nichtionische organische Dihydroxyverbindungen copolymerisiert sein.
- 30 Geeignete kationische Polymere, die von natürlichen Polymeren abgeleitet sind, sind kationische Derivate von Polysacchariden, beispielsweise kationische Derivate von Cellulose, Stärke oder Guar. Geeignet sind weiterhin Chitosan und Chitosanderivate. Kationische Polysaccharide haben die allgemeine Formel (V)



G ist ein Anhydroglucoseresest, beispielsweise Stärke- oder Celluloseanhydroglucose;

B ist eine divalente Verbindungsgruppe, beispielsweise Alkylen,

5 Oxyalkylen, Polyoxyalkylen oder Hydroxyalkylen;

$\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  und  $\text{R}^c$  sind unabhängig voneinander Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkoxyalkyl oder Alkoxyaryl mit jeweils bis zu 18 C-Atomen, wobei die Gesamtzahl der C-Atome in  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$  und  $\text{R}^c$  vorzugsweise maximal 20 ist;

10 X ist ein übliches Gegenanion, hat die gleiche Bedeutung wie bei Formel (III) und ist vorzugsweise Chlorid. Eine kationische Cellulose wird unter der Bezeichnung Polymer JR vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-10. Eine weitere kationische Cellulose trägt die INCI-Bezeichnung Polyquaternium-24 und wird  
15 unter dem Handelsnamen Polymer LM-200 vertrieben. Ein geeignetes kationisches Guarderivat wird unter der Handelsbezeichnung Jaguar R vertrieben und hat die INCI-Bezeichnung Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride.

20 Besonders bevorzugte kationaktive Stoffe sind Chitosan, Chitosansalze und Chitosan-Derivate. Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Chitosanen handelt es sich um vollständig oder partiell deacetylierte Chitine. Zur Herstellung von Chitosan geht man vorzugsweise von dem in den Schalenresten von Krustentieren  
25 enthaltenem Chitin aus, welches als billiger und natürlicher Rohstoff in großen Mengen zur Verfügung steht. Das Molekulargewicht des Chitosans kann über ein breites Spektrum verteilt sein, beispielsweise von 20.000 bis ca. 5 Millionen g/mol. Geeignet ist z.B. niedermolekulares Chitosan mit einem  
30 Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol. Vorzugsweise liegt das Molekulargewicht jedoch über 100.000 g/mol, besonders bevorzugt von 200.000 bis 700.000 g/mol. Der Deacetylierungsgrad beträgt vorzugsweise 10 bis 99%, besonders bevorzugt 60 bis 99%.

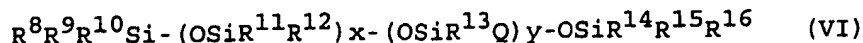


Ein geeignetes Chitosan wird z.B. unter dem Handelsnamen Flonac<sup>®</sup> vertrieben. Es hat ein Molekulargewicht von 300.000 bis 700.000 g/mol und ist zu 70 bis 80% entacetyliert. Ein bevorzugtes Chitosansalz ist Chitosoniumpyrrolidoncarboxylat, welches  
5 beispielsweise unter der Bezeichnung Kytamer<sup>®</sup> PC vertrieben wird. Das enthaltene Chitosan hat ein Molekulargewicht von ca. 200.000 bis 300.000 g/mol und ist zu 70 bis 85% entacetyliert. Als Chitosanderivate kommen quaternierte, alkylierte oder hydroxyalkylierte Derivate, z.B. Hydroxyethyl- oder  
10 Hydroxybutylchitosan in Betracht.

Die Chitosane oder Chitosanderivate liegen vorzugsweise in neutralisierter oder partiell neutralisierter Form vor. Der Neutralisationsgrad für das Chitosan oder das Chitosanderivat  
15 liegt vorzugsweise bei mindestens 50%, besonders bevorzugt zwischen 70 und 100%, bezogen auf die Anzahl der freien Basengruppen. Als Neutralisationsmittel können prinzipiell alle kosmetisch verträglichen anorganischen oder organischen Säuren verwendet werden wie beispielsweise Ameisensäure, Weinsäure,  
20 Äpfelsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Salzsäure u.a., von denen die Pyrrolidoncarbonsäure besonders bevorzugt ist.

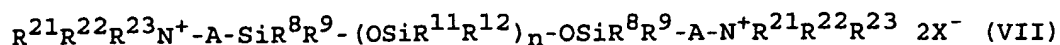
Bevorzugt sind solche Polymere, die eine ausreichende Wasser- oder Alkohollöslichkeit besitzen, um in dem erfindungsgemäßen Mittel in  
25 vollständig gelöster Form vorzuliegen. Die kationische Ladungsdichte beträgt vorzugsweise 1 bis 7 meq/g.

Geeignete kationaktive Silikonverbindungen weisen vorzugsweise entweder mindestens eine Aminogruppe oder mindestens eine  
30 Ammoniumgruppe auf. Geeignete Silikonpolymere mit Aminogruppen sind unter der INCI-Bezeichnung Amodimethicone bekannt. Hierbei handelt es sich um Polydimethylsiloxane mit Aminoalkylgruppen. Die Aminoalkylgruppen können seiten- oder endständig sein. Geeignete Aminosilikone sind solche der allgemeinen Formel (VI)



- $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff, C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
- $R^{10}$  und  $R^{16}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten  $-(CH_2)_a-NH_2$  mit  $a$  gleich 1 bis 6, C1- bis C10-Alkyl, Phenyl, Hydroxy, Wasserstoff, C1- bis C10-Alkoxy oder Acetoxy, vorzugsweise C1-C4-Alkyl, besonders bevorzugt Methyl;
- $R^{11}$ ,  $R^{12}$  und  $R^{13}$  sind unabhängig voneinander gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, C1- bis C20-Kohlenwasserstoff, welcher O- und N-Atome enthalten kann, vorzugsweise C1- bis C10-Alkyl oder Phenyl, besonders bevorzugt C1- bis C4-Alkyl, insbesondere Methyl;
- Q bedeutet  $-A-NR^{17}R^{18}$ , oder  $-A-N^+R^{17}R^{18}R^{19}$  wobei A für eine divalente C1- bis C20-Alkylenverbindungsgruppe steht, welche auch O- und N-Atome sowie OH-Gruppen enthalten kann, und  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C1- bis C22-Kohlenwasserstoff, vorzugsweise C1- bis C-4-Alkyl oder Phenyl bedeuten. Bevorzugte Reste für Q sind -  
 $(CH_2)_3-NH_2$ ,  $-(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ ,  
 $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2NH_2$  und  $-(CH_2)_3N(CH_2CH_2OH)_2$ ,  $-(CH_2)_3-NH_3^+$  und  
 $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_2R^{20}$ , wobei  $R^{20}$  ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann.
- X bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 10.000, vorzugsweise zwischen 1 und 1.000;
- Y bedeutet eine Zahl zwischen 1 und 500, vorzugsweise zwischen 1 und 50.
- Das Molekulargewicht der Aminosilikone liegt vorzugsweise zwischen 500 und 100.000. Der Aminanteil (meq/g) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 2,3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,5.

Geeignete Silikonpolymere mit zwei enständigen quaternären Ammoniumgruppen sind unter der INCI-Bezeichnung Quaternium-80 bekannt. Hierbei handelt es sich um Dimethylsiloxane mit zwei endständigen Aminoalkylgruppen. Geeignete quaternäre Aminosilikone  
 5 sind solche der allgemeinen Formel (VII)



A hat die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und  
 10 ist vorzugsweise  $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_2R^{20}$ , wobei  $R^{20}$  ein C1- bis C22-Alkylrest ist, der auch OH-Gruppen aufweisen kann;  
 $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  und  $R^{12}$  haben die gleiche Bedeutung wie oben bei Formel (VI) angegeben und sind vorzugsweise Methyl;  
 $R^{21}$ ,  $R^{22}$ , und  $R^{23}$  bedeuten unabhängig voneinander C1-bis C22-  
 15 Alkylreste, welche Hydroxygruppen enthalten können und wobei vorzugsweise mindestens einer der Reste mindestens 10 C-Atome aufweist und die übrigen Reste 1 bis 4 C-Atome aufweisen;  
 n ist eine Zahl von 0 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 100.  
 Derartige diquaternäre Polydimethyl-siloxane werden z.B. unter den  
 20 Handelsnamen Abil<sup>®</sup> Quat 3270, 3272 und 3274 vertrieben.

Weitere geeignete kationaktive, haarpflegende Verbindungen sind kationisch modifizierte Proteinderivate oder kationisch modifizierte Proteinhydrolysate und sind z.B. bekannt unter den  
 25 INCI-Bezeichnungen Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy  
 30 Protein oder Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium

Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Vegetable Protein.

Geeignete kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate sind  
5 Substanzmischungen, die beispielsweise durch Umsetzung von  
alkalisch, sauer oder enzymatisch hydrolysierten Proteinen mit  
Glycidyltrialkylammoniumsalzen oder 3-Halo-2-hydroxypro-  
pyltrialkylammoniumsalzen erhalten werden können. Proteine, die  
als Ausgangsstoffe für die Proteinhydrolysate dienen, können  
10 sowohl pflanzlicher als auch tierischer Herkunft sein. Übliche  
Ausgangsstoffe sind z.B. Keratin, Collagen, Elastin, Sojaprotein,  
Reisprotein, Milchprotein, Weizenprotein, Seidenprotein oder  
Mandelprotein. Durch die Hydrolyse entstehen Stoffmischungen mit  
Molmassen im Bereich von ca. 100 bis ca. 50.000. Übliche mittlere  
15 Molmassen liegen im Bereich von etwa 500 bis etwa 1000.  
Vorteilhafterweise enthalten die kationisch derivatisierten  
Proteinhydrolysate eine oder zwei lange C8- bis C22-Alkylketten  
und entsprechend zwei oder eine kurze C1- bis C4-Alkylketten.  
Verbindungen, die eine lange Alkylkette enthalten, sind bevorzugt.

20

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung  
enthalten den ersten, einen Formgedächtniseffekt von Haaren allein  
oder in Kombination mit einem weiteren Stoff bewirkenden Wirkstoff  
in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders  
25 bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten Medium.  
Bevorzugte Einsatzmengen für die kationaktiven Wirkstoffe sind von  
0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Die  
Zusammensetzung kann u.a. als Lösung, Dispersion, Emulsion,  
Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige, gelförmige,  
30 halbfeste oder feste Medium ist dabei im wesentlichen kosmetisch  
akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als  
Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor.

- Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische lineare oder verzweigte C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch
- 5 auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester,
- 10 z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). wobei flüchtige Silikone bevorzugt sind mit Siedepunkten kleiner als 200°C. Weitere Lösungsmittel sind Aceton,
- 15 Tetrahydrofuran, Chloroform etc. Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 10 bis 97 Gew.%, von 20 bis 95 Gew.% oder von 40 bis 90 Gew.% vor.
- 20 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten. Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende
- 25 Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus
- 30 einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%-iger

wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

- 5 Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und
- 10 Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure,
- 15 Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden, z.B. chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem
- 20 Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr
- 25 Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.

- Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind
- 30 beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum

und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

- Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen
5. Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

10

- Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind
15. niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> sowie Gemische der vorstehend
20. genannten Treibmittel geeignet.

- Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung
25. versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener
30. elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird  
5 mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind  
10 solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

15 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels  
20 beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm<sup>2</sup>/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s<sup>-1</sup>.

25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe  
30 sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem



Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer  
5 Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose  
oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion  
mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95  
Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole  
können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise  
10 verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und  
Isopropanol verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer  
Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und  
15 enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in  
einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität  
und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von  
geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in  
üblicher Weise aufgebaut.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße  
Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer  
abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das  
Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als  
25 Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält  
dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um  
organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehende  
Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln. Die  
Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel  
30 etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das  
erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind  
beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitro-  
farbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder  
anionische Farbstoffe.

- Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den
- 5 Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 3 bis 150  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 10 bis 100  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt sind anorganische Pigmente.
- 10 Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind ölförmige Stoffe wie z.B. Mineralöle, Silikonöle, ölförmige Fettsäureester, pflanzliche Öle
- 15 etc.
- Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon),  $\alpha$ -Hydro- $\omega$ -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxymethyltrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder
- 20 Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon).
- Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet
- 25 wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.
- 30

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren  
5 Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%,  
Netzmittel oder Emulgatoren, insbesondere anionische oder nichtionische Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte  
10 Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%.

15

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch  
20 Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und  
25 Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge  $l_0$ . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge  $l_1$ . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge  $l_2$ . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach:  $\text{Recovery} =$   
30  $(l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ .

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre  
35 Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form

- aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

- 10 Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

- Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen,  
15 bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

## Beispiele

## Beispiele 1-6

Es wurden Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt

5 (Mengenangaben in g).

Tabelle 1

	1	2	3	4	5	6
PEG-8k-DMA <sup>1)</sup>	1,5	2,7	2,7	2,7	2,7	-
PEG-8k <sup>1a)</sup>	-	-	-	-	-	1,5
Polyquaternium-56	0,1	-	-	-	-	0,1
Celquat® L200 <sup>2)</sup>	-	0,3	-	-	-	-
Gafquat® 755N <sup>3)</sup>	-	-	0,3	-	-	-
Kationisches Terpolymer <sup>4)</sup>	-	-	-	0,3	-	-
Aquaflex® SF 40 <sup>5)</sup>					0,3	
Ethanol/Wasser 1:1	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Memory Faktor	50	38	30	40	33	33

<sup>1)</sup> Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000, endständig mit  
Methacrylsäure verestert

1a) Polyethylenglykol mit Molekulargewicht 8000

10 <sup>2)</sup> kationische Cellulose, Polyquaternium-4

<sup>3)</sup> Polyquaternium-11

<sup>4)</sup> kationisches Copolymer aus Hydroxethylmethacrylat/quater-  
nisiertem Dimethylaminoethylmethacrylat/Dodecylmethacrylat,  
erhältlich durch radikalische Copolymerisation der Comonomere mit  
15 AIBN im Verhältnis 6/77/17.

<sup>5)</sup> Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylat  
Copolymer

Die Übergangstemperaturen T<sub>trans</sub> der Formgedächtnissysteme lagen  
20 bei 55-57 °C. Der Memoryfaktor M wurde nach der oben beschriebenen  
Methode bestimmt.

- Zur Herstellung der permanenten Form wird eine mit Wasser befeuchtete Strähne einer Länge von 20 cm auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung auftragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 Minuten bei 70 °C unter UV-
- 5 Licht (Beispiele 1 bis 5) bzw. ohne UV-Licht (Beispiel 6) fixiert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wird der Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm. Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gewellte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf
- 10 ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt). Zur erneuten Herstellung der permanenten Form (z.B.
- 15 glatt) wird die gewellte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt, auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

#### Beispiele 7 bis 16 mit vernetzbaren Macromeren

- 20 In den nachfolgenden Haarbehandlungsmitteln werden die folgenden, zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere eingesetzt. Die Herstellung der Makromere erfolgt analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.
- M1 PEG(4k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca.
- 25 4000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M2 PEG(8k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca.
- 8000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- M3 PEG(10k)-DMA, Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von ca.
- 10000, zweifach mit Methacrylsäure verestert
- 30 M4 PLGA(7k)-DMA, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 7000
- M5 PCL(10k)-DMA, Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat mit Molekulargewicht von ca. 10000
- 35 Die Anwendung der folgenden Haarbehandlungsmittel erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

**Beispiel 7: Haarfestigungsmittel**

2 g	Macromer M1
1,50 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,15 g	Parfüm
0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
45 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 8: Pump-Sprühlotion**

2 g	Macromer M2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chitosan
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Ameisensäure
0,15 g	Cetrimoniumphosphat
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
0,1 g	Parfüm
50 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**5 Beispiel 9: Aerosol-Schaum**

2 g	Macromer M3
2,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
0,45 g	Glyceryllaurat
0,15 g	Parfüm
0,16 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
5,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
15 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 10: Aerosol-Schaum**

2 g	Macromer M4
3,40 g	Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethyl- aminoethylmethacrylat Terpolymer
0,60 g	Ameisensäure
0,60 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 Mol Ethylenoxid
0,22 g	Decylpolyglucosid
0,09 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,20 g	Parfüm
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 11: Aerosol-Spray**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M5
1,50 g	1,50 g	1,50 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butyl- aminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hyd roxypropylmethacrylat Copolymer (Amphomer®)
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Parfüm
10,67 g	10,67 g	10,67 g	Butan (1,5 bar)
33,33 g	33,33 g	33,33 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol



**Beispiel 12: Pumpspray**

A	B	
2 g		Macromer M3
	2 g	Macromer M4
1 g	1 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butyl- aminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hyd roxypropylmethacrylat Copolymer (Amphomer®)
0,3 g	0,3 g	Parfüm
0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	10 g	Wasser
Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

5

**Beispiel 13: Aerosol Farbschaum**

2 g	Macromer M5
1,00 g	Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)
0,11 g	3-((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)-1,2- propandiol
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,17 g	Parfüm
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

10

**Beispiel 14: Farb-Schaumfestiger**

2 g	Macromer M1
1,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
20,10 g	Colorona Carmine Red
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,17 g	Parfüm
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
6,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 15: Pump-Schaumfestiger**

	A	B	C	D
Macromer M2	2 g			
Macromer M3		2 g		
Macromer M4			2 g	
Macromer M5				2 g
PVP (K80)	-	-	1,4 g	1,4 g
Vinylcaprolactam/PVP/ DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchlorid	0,25 g	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betain	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Zitronensäure	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Parfüm	0,15 g	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Wasser	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Beispiel 16: Aerosol-Schaum**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M3

0,6 g	0,6 g	0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Propylenglykol
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Quaternium-80; diquaternäres Dimethylsiloxan
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	6 g	6 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Wasser

In den Beispielen 7-16 kann das jeweils eingesetzte Macromer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen Macromere M1 bis M17

ausgetauscht werden oder es können ein oder mehrere der unten

- 5 aufgeführten Formgedächtnispolymere P1 bis P8 zugesetzt werden mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiele 17-26: Haarbehandlung mit thermoplastischem

10 Formgedächtnispolymer

Die in den folgenden kosmetischen Mitteln eingesetzten Formgedächtnispolymere werden hergestellt aus je zwei verschiedenen Makrodiolen und Trimethylhexan-1,6-diisocyanat analog Beispiel 1

- 15 der WO 99/42147.

Makrodiol	P1	P2	P3	P4
PDX 1500 [Gew. %]	48			
PLGA 2000 [Gew. %]	52			
PCL 4000 [Gew. %]		60		
PCL 10000 [Gew. %]			50	60
PDL 2000 [Gew. %]		40		
PDL 3000 [Gew. %]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55

T'trans [°C]	85	89	87	87
--------------	----	----	----	----

Makrodiol	P5	P6	P7	P8
PCL 10000 [Gew. %]	78	59	40	20
PDL 10000 [Gew. %]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	208000	357000	282000	300100
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T'trans [°C]	91	91	93	94

Die Abkürzungen der Makrodirole bedeuten:

PDX: Poly(para-dioxanon)

PLGA: Poly(L-lactid-co-glycolid)

5 PCL: Poly( $\epsilon$ -caprolacton)

PDL: Poly(pentadecalacton)

Die Zahlenangaben bei den Bezeichnungen der Makrodirole stehen jeweils für das ungefähre Molekulargewicht der Makrodirole ( $\pm 100$ ).

- 10 Die folgenden Haarbehandlungsmittel werden wie folgt angewendet:  
Auf das Haar wird eine je nach Haarlänge ausreichende Menge des Mittels aufgebracht. Das Haar wird in die gewünschte Form gebracht, z.B. auf Wickler gewickelt oder gestreckt und getrocknet. Anschließend wird auf ca. 95°C erwärmt. Nach Abkühlung
- 15 auf Raumtemperatur (etwa 25°C) werden die Wickler entfernt.  
Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wird die erste Frisurenform auf ca. 55°C erwärmt, in eine zweite Frisurenform gebracht und auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 55°C bildet sich die erste Frisurenform
- 20 spontan zurück.

#### Beispiel 17: Haarfestigungsmittel

0,5 g	Polymer P1
1,50 g	Vinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer
0,20 g	1,2-Propylenglykol
0,15 g	Parfüm

0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
45 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 18: Pump-Sprühlotion**

1 g	Polymer P2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chitosan
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Ameisensäure
0,15 g	Cetrimoniumphosphat
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
0,1 g	Parfüm
50 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

**Beispiel 19: Aerosol-Schaum**

1,5 g	Polymer P3
2,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
0,45 g	Glyceryllaurat
0,15 g	Parfüm
0,16 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
5,00 g	Propan/Butan (5,0 bar)
15 g	Ethanol
Ad 100 g	Wasser

5

**Beispiel 20: Aerosol-Schaum**

2 g	Polymer P4
3,40 g	Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethyl- aminoethylmethacrylat Terpolymer
0,60 g	Ameisensäure

0,60 g Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 Mol  
           Ethylenoxid  
 0,22 g Decylpolyglucosid  
 0,09 g Cetyltrimethylammoniumchlorid  
 0,20 g Parfüm  
 6,00 g Propan/Butan (5,0 bar)  
 Ad 100 g Wasser

**Beispiel 21: Aerosol-Spray**

0,5 g	Polymer P5
1,50 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer
0,15 g	Parfüm
10,67 g	Butan (1,5 bar)
33,33 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Ethanol

**Beispiel 22: Pumpspray**

2 g	Polymer P6
1 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/Methacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer
0,3 g	Parfüm
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

5

**Beispiel 23: Aerosol Farbschaum**

0,5 g Polymer P7  
 1,00 g Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)  
 0,11 g 3-(((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)-1,2-propandiol  
 0,20 g 1,2-Propylenglykol

45

0,17 g Parfüm  
 0,10 g Cetyltrimethylammoniumchlorid  
 6,00 g Propan/Butan (5,0 bar)  
 18,66 g Ethanol  
 Ad 100 g Wasser

**Beispiel 24: Farb-Schaumfestiger**

1 g Polymer P8  
 1,00 g Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)  
 20,10 g Colorona Carmine Red  
 0,20 g 1,2-Propylenglykol  
 0,17 g Parfüm  
 0,10 g Cetyltrimethylammoniumchlorid  
 6,00 g Propan/Butan (5,0 bar)  
 18,66 g Ethanol  
 Ad 100 g Wasser

**Beispiel 25: Pump-Schaumfestiger**

	A	B	C
Polymer P1	1,5 g		
Polymer P2		1,5 g	
Polymer P3			1,5 g
Polyvinylpyrrolidon (K80)	-	-	1,4 g
Vinylcaprolactam/PVP/ DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchlorid	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betain	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Zitronensäure	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Parfüm	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Wasser	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Beispiel 26: Aerosol-Schaum**

2 g	Polymer P4
0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	Propylenglykol
0,5 g	Quaternium-80; diquaternäres Dimethylsiloxan
0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	Propan/Butan
Ad 100 g	Wasser

In den Beispielen 17 bis 26 kann das jeweils eingesetzte  
Formgedächtnispolymer ganz oder zum Teil gegen eines der anderen

5 Polymere P1 bis P8 ausgetauscht werden mit ähnlichen Ergebnissen.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
  - eine Wirkstoffzusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird,  
5 wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen ersten Wirkstoff oder ersten Wirkstoffkomplex enthält, die ausgewählt sind bzw. gebildet werden aus Stoffen, welche alleine oder in Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung der  
10 im folgenden beschriebenen Behandlung den Haaren einen Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und wobei die Wirkstoffzusammensetzung mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält, der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen;
  - vorher, gleichzeitig oder nach dem Aufbringen der  
15 Wirkstoffzusammensetzung das Haar in eine bestimmte Form (permanente Gedächtnisform) gebracht wird und
  - anschließend die Gedächtnisform durch Induzierung einer chemischen oder physikalischen Veränderung der aufgetragenen Wirkstoffe fixiert wird;  
20 wobei nach einer gewollten oder ungewollten Deformation der Gedächtnisform die ursprüngliche Gedächtnisform durch eine physikalische Stimulation im wesentlichen wiederherstellbar ist.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Wirkstoffzusammensetzung mindestens zwei Wirkstoffe enthalten sind, die einzeln keine oder nur schwache Formgedächtniseigenschaften aufweisen und die bei gemeinsamer  
30 Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen synergistisch gesteigerten Formgedächtniseffekt verleihen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

- der erste Wirkstoff ein vernetzbares Makromer ist, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, wobei das Makromer
    - a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
    - b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind,
  - die Gedächtnisform durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, und
- wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist.
4. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 3 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
  - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$A1-(X)_n-A2$$
- wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und  $-(X)_n-$  für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei
- der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer ist, welches
    - a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung vernetzbares hartes Segment mit einer ersten Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und
    - b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist und
  - die Gedächtnisform durch physikalische Vernetzung der Formgedächtnispolymere fixiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens  $T'_{trans}$  erfolgt und dass die anschließende Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  erfolgt.
11. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 9 oder 10 programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen  $T'_{trans}$  und  $T_{trans}$  erwärmt wird,
  - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
  - 5 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T_{trans}$  fixiert wird.
12. Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 9 programmierten Frisur (permanente Form) in eine
- 10 neue permanente Form, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T'_{trans}$  erwärmt wird
  - in eine neue Form gebracht wird und
  - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb  $T'_{trans}$  fixiert wird.
- 15
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer einen Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von
- 20  $T_{trans}$  mindestens 20 beträgt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer ein Copolyester-urethan ist.
- 25
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer das Reaktionsprodukt aus (a) zwei verschiedenen Macrodiolen, ausgewählt aus  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligoestern,  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolylactonen und  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-oligolactonen und (b)
- 30 mindestens einem Diisocyanat ist.
16. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 1, 3, 9 oder 12 programmierten Frisur

(permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 4 oder Anspruch 11 oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb  $T_{trans}$  erwärmt wird.

5

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der kationaktive, zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Tensiden mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Polymeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen, kationisch derivatisierten Proteinhydrolysaten und Betain.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel
- $$N^{(+)}R^1R^2R^3R^4 \quad X^{(-)}$$
- wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen linear, verzweigt oder cyclisch sein können und wobei mindestens eine der Gruppen mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt.

25

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Polymer ausgewählt ist aus Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymeren, quaternisierten Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymeren, Dimethyldiallylammoniumchlorid/Natriumacrylat/Acrylamid Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam Copolymeren, Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid

30

Copolymer, kationisch derivatisierten Polysacchariden,  
Chitosan, Chitosansalzen, Chitosanderivaten.

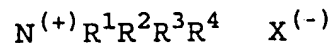
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass die Wirkstoffzusammensetzung den ersten  
Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% und den  
zweiten Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.%  
enthält.
- 10 21. Haarkosmetische Zusammensetzung, enthaltend in einer geeigneten  
kosmetischen Grundlage einen Wirkstoffkomplex, wobei der  
Wirkstoffkomplex mindestens einen ersten Wirkstoff enthält,  
der ausgewählt ist aus Stoffen, welche alleine oder in  
Kombination mit weiteren Stoffen in der Lage sind, nach  
15 Aufbringung auf Haaren und nach Durchführung eines Verfahrens  
nach einem der Ansprüche 1 bis 20 den Haaren einen  
Formgedächtnis-Effekt zu verleihen, und wobei der  
Wirkstoffkomplex mindestens einen zweiten Wirkstoff enthält,  
der ausgewählt ist aus kationaktiven Wirkstoffen.
- 20 22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass  
der erste Wirkstoff entweder ein zu einem  
Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer ist, wobei das  
vernetzte Formgedächtnispolymer mindestens eine  
25 Übergangstemperatur  $T_{trans}$  aufweist und wobei das Makromer  
a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische  
Bindungen vernetzbar sind und  
b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch  
vernetzbar sind;
- 30 und/oder dass der erste Wirkstoff ein Formgedächtnispolymer  
ist, welches  
a) mindestens ein durch physikalische Wechselwirkung  
vernetzbares hartes Segment mit einer ersten

Übergangstemperatur  $T'_{trans}$ , die oberhalb Raumtemperatur liegt, und

- b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten Übergangstemperatur  $T_{trans}$ , welche unterhalb von  $T'_{trans}$  liegt, aufweist;

und der zweite Wirkstoff ausgewählt ist aus Tensiden mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Polymeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen, kationisch derivatisierten Proteinhydrolysaten und Betain.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Tensid ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander aliphatische Gruppen, aromatische Gruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen, Alkylamidogruppen, Hydroxyalkylgruppen, Arylgruppen oder Alkarylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen linear, verzweigt oder cyclisch sein können und wobei mindestens eine der Gruppen mindestens 8 C-Atome aufweist und  $X^-$  ein Anion darstellt.

24. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen ausgewählt ist aus Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymeren, quaternisierten Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymeren, kationisch derivatisierten Polysacchariden, Chitosan, Chitosansalzen, Chitosanderivaten.

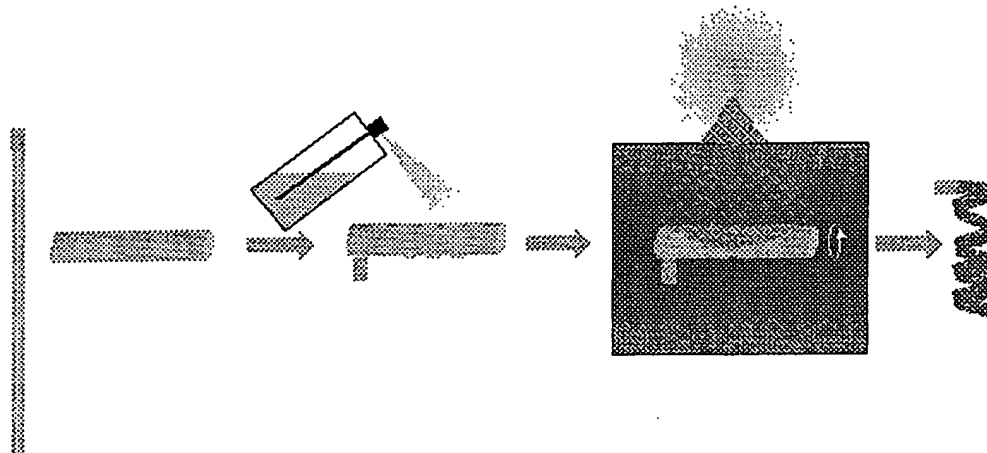
25. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Formgedächtnispolymer zu 0,01 bis 25

Gew.% und der kationaktive Wirkstoff in einer Menge von 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.

26. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass mindestens zwei Wirkstoffe enthalten  
sind, die einzeln keine oder nur schwache  
Formgedächtniseigenschaften aufweisen und bei gemeinsamer  
Anwendung gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 Haaren einen  
synergistisch gesteigerten Formgedächtnis-Effekt verleihen.  
10
27. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem  
der Ansprüche 21 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass es in  
Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels,  
eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-  
15 Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums,  
einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines  
Haarwachses vorliegt.
28. Mittel nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines Wirkstoffes  
enthalten sind, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen,  
haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen.

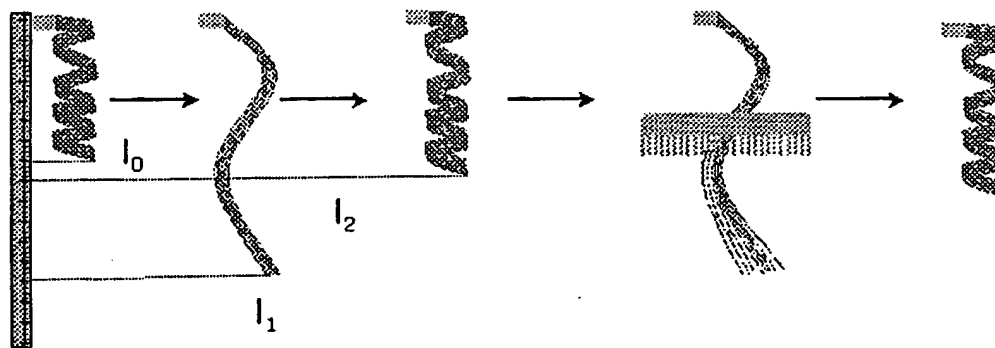


Figur 1:



5

Figur 2:



BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/03733

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract ---	1,2,4,5, 12,16, 21,26-28
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19 February 1992 (1992-02-19) abstract --- -/--	21,27,28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 2003

Date of mailing of the international search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/03/03733

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 -page 4, line 6; claims ----	1-28
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23 ----	1-28
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ----	1-28
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims ----	1-28
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document ----	1-28
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 Weinheim the whole document -----	1-28

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/JP03/03733

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04041416	A	12-02-1992	NONE	
JP 4050234	A	19-02-1992	JP 2008258 C JP 7047642 B	11-01-1996 24-05-1995
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A	17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998
US 6156842	A	05-12-2000	AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A	27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1	27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002
WO 9942147	A	26-08-1999	AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A	29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/03/03733

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1, 2, 4, 5, 12, 16, 21, 26-28
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) Zusammenfassung ---	21, 27, 28
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche ----	1-28
A	US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23 ----	1-28
A	WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ;LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ----	1-28
A	WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ----	1-28
A	A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument ----	1-28
T	A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 Weinheim das ganze Dokument -----	1-28

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Einzelzeichen

PCT/JP03/03733

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 04041416	A	12-02-1992	KEINE
JP 4050234	A	19-02-1992	JP 2008258 C JP 7047642 B
EP 0422693	A	17-04-1991	EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A
US 6156842	A	05-12-2000	AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A
WO 9942528	A	26-08-1999	AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1
WO 9942147	A	26-08-1999	AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A

Method of achieving a shape memory effect on hair using  
cationic agents

107510889

DT04 Rec'd PCT/PTO 08 OCT 2004

The present invention concerns a method of providing a

5 recallable hair shape transformation using a combination of  
cationic agents and active agents, which provide the hair with  
a shape memory effect, in particular shape memory polymers or  
macromers which may be cross-linked in order to provide shape  
memory polymers.

10

In the field of shaping of hair, a distinction is usually made  
between temporary hair-shaping methods and long-lasting,  
permanent hair-shaping methods. A temporary hair-shaping  
usually occurs in connection with the use of compositions on  
15 the basis of solutions or dispersions comprising hair-fixative  
polymers. Such products provide the hair, by means of the  
polymers used, with improved hold, volume, elasticity, body and  
shine. Such styling products facilitate, for example, in the  
form of a gel, the shaping and provision of a hairdo; they  
20 improve, in the form of hair spray, the condition of a prepared  
hairdo; and they increase, in the form of setting foams, the  
volume of the hair. A drawback in this connection is that the  
desired effects are of only relatively short duration, and that  
they are lost under external influences, such as combing, wind,  
25 high humidity, or contact with water. A permanent hair  
transformation usually occurs during a treatment of providing a  
permanent wave. During this treatment the disulfide bonds in  
the hair are cleaved by use of a reductive reaction, the hair  
is brought into the new shape, and this new shape is fixed by  
30 providing new disulfide bonds by means of an oxidative process.



A drawback in this respect, however, is that the required chemical treatment of the hair employing reduction agents and oxidation agents involves an impairment of the structure of the hair. A further drawback of the methods for hair shaping known  
5 up to now is that it is not possible to revert a once-performed transformation (shaping) using relatively simple means, i.e., it is not possible to change from one shape of a hairdo to another shape of a hairdo without troublesome processes.

10 JP 04-41416 discloses compositions in the field of cosmetic preparations for hair which comprise specific linear polyurethanes having a glass transition temperature  $T_g$  of from 40 to 90°C. The process for hair treatment disclosed therein corresponds to the treatment using conventional thermoplastic  
15 materials. After the administration of the composition, a hairdo is prepared at a temperature above  $T_g$ , and this hairdo is then fixed by means of cooling under  $T_g$ . During a subsequent rewarming to a temperature above  $T_g$ , the polymer softens and a new hairdo can be prepared. A method for a recallable,  
20 reversible hair-shaping (hair transformation), however, is not disclosed.

The object underlying the present invention was to provide compositions having an improved efficiency and performance for  
25 providing a recallable hair transformation (hair-shaping) enabling a high degree of recovery of a once-programmed hairdo. An improved efficiency or performance may for example be given by means of an improved adhesion on hair, an improved degree of recovery etc. A further object was to provide a method enabling  
30 a permanent hair-shaping without requiring an impairing

intervention into the hair structure. A further object was the provision of a method which enables the reversion of a temporary transformation/shaping with a high accuracy in order to revert to a previously prepared, programmed permanent

5 hairdo. A further object was also the provision of a method which enables in a simple manner to remedy with a high accuracy the deformation of a hairdo which has been introduced by external influences, in order to revert to a once prepared, programmed permanent hairdo.

10

This object has been solved by providing a method for hair treatment, comprising:

applying a hair treatment composition onto hair, wherein the  
15 hair treatment composition comprises at least a first active principle or an active complex, selected from or formed from compounds which, alone or in combination with further compounds, are suitable to provide a shape memory effect to hair after application onto the hair and after having carried  
20 out the treatment described in the following, and wherein the hair treatment composition comprises further a second active principle selected from cationic agents;

previously, at the same time or subsequently to the application  
25 of the hair treatment composition, shaping the hair in order to provide a defined (permanent) shape;

fixing this permanent shape by means of a chemical or physical change (transformation) of the applied active principles;

30

wherein after a desired or undesired deformation of the permanent shape the initial permanent shape can substantially be reconstituted by means of a physical stimulus.

5 One embodiment is concerned with a method for hair treatment using a composition comprising at least two compounds, which alone do show only minute or no shape memory properties but which, when applied in combination according to the method of the present invention provide the hair with a synergistically  
10 enhanced shape memory effect. In this respect it may be mentioned that the at least two compounds comprise either the first active principle mentioned above and the cationic agent disclosed above, or the two compounds form the active complex mentioned above.

15

A preferred embodiment concerns a method of treating hair, comprising:

applying the hair treatment composition onto hair, wherein the  
20 first active principle is a macromer, wherein the macromer

- a. comprises crosslinkable areas (segments) which are crosslinkable by means of chemical bonds and
  - b. thermoplastic areas (segments) which are not chemically  
25 crosslinkable,
- bringing the hair, previously, at the same time or subsequently, into a desired (permanent) shape and
  - fixing the shape by means of chemical crosslinking of the macromer, thereby providing the shape memory polymer,

30

characterized in that the shape memory polymer possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$ .

A further object of the present invention is a method for  
5 impressing a second hairdo over a programmed, recallable first hairdo. In this method, a hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape) is heated to a temperature above  $T_{trans}$ . Subsequently, the hair is brought into the second (temporary) shape and the second shape is fixed by  
10 means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

A further subject of the present invention is a method for the recovery of a first hairdo, programmed by means of the above-explained method (permanent shape). Therein, a hairdo in a  
15 temporary shape or in the shape of a hairdo obtained by means of cold forming, is heated to a temperature above  $T_{trans}$ .

Shape-memory polymers in accordance with the present invention are polymers from which materials can be prepared which possess  
20 the property that they can be impressed with a desired shape (permanent shape), to which these materials, after deformation or after impressing a second shape (temporary shape), can revert spontaneously and without external forces by means of simple warming or by means of another energetic stimulus.  
25 Deformation and retransformation (recovery) can be carried out over multiple cycles. The degree of attainability of the initial, permanent shape, is during a first relaxation cycle consisting of deformation and recovery, usually somewhat smaller than during the subsequent cycles, most probably due to

the removal of existing textures, defects, etc., initially present. A very high degree of recovery will, however, be attained during the subsequent relaxation cycles. The degree of recovery during the first relaxation cycle is preferably at least 30%, in particular at least 50% and the degree of recovery during the subsequent relaxation cycles is preferably at least 60%, more preferably at least 80%. This degree may, however, be also 90% or more. The degree of recovery can be measured in accordance with usual curl retention measurements by means of the determination of the length of a treated hair strand or by means of known, suitable stress-strain experiments.

The shape memory effect on hair is the property that a specific hairdo (permanent memory shape) may be substantially recalled, after a deformation, spontaneously and without the application of any external forces by simple heating or some other energetic stimulus, i.e. to a degree during the first recovery cycle of at least 30%, preferably at least 50%, and to a degree, during subsequent cycles of recovery of at least 60%, preferably at least 80% or 90%.

Macromers or pre-polymers in accordance with the present invention which can be crosslinked in order to provide shape-memory polymers, are polymers or oligomers wherein the fixation of an impressed, permanent shape occurs by means of chemical bonds connecting specific polymer strands or oligomer strands. The crosslinkage, by means of chemical bonds, can be provided by means of ionic or covalent bonds. The crosslinking reaction may be any suitable chemical reaction, for example, a salt

formation reaction, a condensation reaction, an addition reaction, a substitution reaction or a reaction initiated photochemically or by means of a radical. The crosslinking reaction can occur using suitable catalysts or initiators or  
5 the crosslinking reaction can occur without the use of a catalyst. The crosslinking reaction can be initiated by means of a suitable energy source, for example, electromagnetic radiation, ultrasound, heat or mechanical energy. A combination of two or more methods for initiation can be  
10 employed in order to increase the efficiency or the velocity of the crosslinking reaction.

Shape-memory polymers which can be used in accordance with the present invention possess at least one transition temperature  
15  $T_{trans}$ . This transition temperature may be a melting temperature  $T_m$  or a glass transition temperature  $T_g$ . Above  $T_{trans}$ , the polymer has a lower modulus of elasticity than below  $T_{trans}$ . The ratio of the modulus of elasticity below  $T_{trans}$  to above  $T_{trans}$  is preferably at least 20. The transition temperature  $T_{trans}$  is  
20 preferably above room temperature (20°C), preferably this transition temperature is at least 30°C, in particular preferred 40°C. The transition temperature  $T_{trans}$  is the temperature above which the spontaneous recovery of the permanent shape, starting from the deformed shape or the  
25 temporary shape, occurs.

The terms "hairdos" or "shape of hair" in accordance with the present invention are to be understood broadly and comprise in particular also the degree of waviness or the degree of

evenness of hair. A programmed hairdo in accordance with the present invention is any group of hairs which show a specific shape due to shape-memory polymers which have been crosslinked and which fix a permanent shape. Recovery of a programmed

5 hairdo in accordance with present invention means that the programmed hairdo is recovered after a deformation, to a degree of at least 60%, preferably to a degree of at least 80%, in relation to the shape which can be obtained after a first relaxation cycle. The degree of recovery can, for example, be  
10 determined by means of the determination of the length of a hair strand or hair curl.

Suitable macromers or pre-polymers, which can be chemically crosslinked in order to provide shape-memory polymers are  
15 macromonomers which can be polymerized or which can be crosslinked by means of single chemical bonds. The chemically crosslinkable polymers are designated as thermoset polymers in WO 99/42147. The macromers and thermoset polymers disclosed in WO 99/42147 are suitable for use in accordance with the present  
20 invention and these materials are incorporated here by reference. Soft, thermoplastic segments (switching segments) having a transition temperature  $T_{trans}$  are crosslinked by means of chemical, preferably covalent bonds. Required are switching segments and fixation points (network points). The fixation  
25 points fix the permanent form while the switching segments fix the temporary shape. The shape memory effect is based on the change of the elasticity at, above, or below  $T_{trans}$  or during the transition from above to below  $T_{trans}$  or from below to above  $T_{trans}$ . The ratio of the modulus of elasticity below  $T_{trans}$  to

above Ttrans is preferably at least 20. The higher this ratio is, the more expressed the shape-memory effect can be obtained. Four types of thermoset polymers having shape-memory properties can be designated:

- 5 Network polymers, penetrating network polymers, semi-interpenetrating networks and mixed penetrating networks. Network polymers can be formed by means of the covalent connection of macromonomers, i.e., of oligomers or polymers having reactive terminal groups, preferably ethylenically
- 10 unsaturated terminal groups, terminal groups which can be reacted by means of radical reactions or terminal groups which can be reacted by means of photochemical reactions. The crosslinking reaction can, for example, be initiated by means of light-sensitive or temperature-sensitive initiators, by
- 15 means of red-ox systems or combinations thereof, or the reaction can be initiated without the use of initiators, e.g., using UV light, heat or mechanical energy. Interpenetrating networks are formed at least two components which are each crosslinked but not with the other component. Mixed
- 20 interpenetrating networks are formed using at least two components, wherein one component is crosslinked by means of chemical bonds and the second component is crosslinked by means of physical interactions. Semi-interpenetrating networks are formed using at least two components, of which one is
- 25 chemically crosslinkable, while the other one is not chemically crosslinkable. Both components, however, cannot be separated from one another by means of physical methods.

In principle, all synthetic or natural oligomers or polymers

- 30 having reactive terminal groups or side chain groups, which



provide the crosslinked shape-memory polymer with a suitable transition temperature  $T_{trans}$  and suitable moduli of elasticity above and below  $T_{trans}$  are suitable, wherein the terminal groups or the side chain groups are already present initially or are provided by means of a subsequent derivatization. These materials allow a crosslinking reaction using the above-identified methods. Suitable macromers are, for example, macromers having the following formula



wherein A1 and A2 designate reactive, chemically crosslinkable groups and wherein  $-(X)_n-$  designates a divalent, thermoplastic polymer or oligomer segment. A1 and A2 are preferably acrylate or methacrylate groups. The segment  $-(X)_n-$  preferably designates a polyester segment, an oligoester segment, a polyalkylene glycol segment, an oligoalkylene glycol segment, a polyalkylene carbonate segment or a oligoalkylene carbonate segment, wherein the alkylene groups are preferably ethylene groups or propylene groups. Suitable macromonomers for the formation of thermoset polymers having shape-memory properties are oligo-( $\epsilon$ -caprolactone) or poly( $\epsilon$ -caprolactone), oligolactide or polylactide, oligoalkylene glycol, olyalkyleneglycol, e.g., polyethylene glycol or their block copolymers, wherein the polymers or oligomers possess at least two ethylenically unsaturated groups, which can be polymerized by means of a radical reaction, e.g., acrylates or methacrylates, wherein

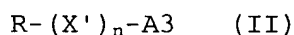
these groups are provided at a terminal position or at any side chain position.

The polymer segments can be chosen among natural polymers, such as, for example, segments derived from proteins or polysaccharides. Suitable are also synthetic polymer segments. Suitable natural polymer segments are proteins such as zein, modified zein, casein, gelatine, gluten, serum albumin or collagen, as well as polysaccharides such as alginate, cellulose, dextrane, pullulane or polyhyaluronic acid, as well as chitin, poly(3-hydroxyalkanoate), especially poly( $\beta$ -hydroxybutyrate), poly(3-hydroxyoctanoate) or poly(3-hydroxyfatty acids). Suitable are also derivatives of natural polymer segments such as alkylated, hydroxyalkylated, hydroxylated or oxidated modifications.

Synthetically modified natural polymers are, for example, cellulose derivatives such as alkylcelluloses, hydroxyalkylcelluloses, cellulose ethers, cellulose esters, nitrocellulose, chitosan or chitosan derivatives, which are, e.g., obtained by means of alkyl substitution or hydroxyalkyl substitution at the nitrogen and/or oxygen. Examples are methylcellulose, ethylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylmethylcellulose, hydroxybutylmethylcellulose, celluloseacetate, cellulosepropionate, celluloseacetatebutyrate, celluloseacetatephthalate, carboxymethylcellulose, cellulosetriacetate or cellulosesulfate sodium salt. These materials are all designated in the following as "celluloses."

Suitable synthetic polymer blocks include polyphosphazenes, poly(vinylalcohols), polyamides, polyesteramides, poly(aminoacids), polyanhydrides, polycarbonates, poly(lactide-co-glycolide), polyacrylates, polyalkylenes, polyacrylamides, polyalkylenglycoles, polyalkylenoxides, polyalkylterephthalates, polyorthoesters, polyvinylethers, polyvinylesters, polyvinylhalogenides, polyvinylpyrrolidones, polyesters, polylactide, polyglycolide, polysiloxanes, polyurethanes and copolymers thereof. Examples of suitable polyacrylate are poly(methylmethacrylate), poly(ethylmethacrylate), poly(butylmethacrylate), poly(isobutylmethacrylate), poly(hexylmethacrylate), poly(isodecylmethacrylate), poly(laurylmethacrylate), poly(phenylmethacrylate), poly(methylacrylate), poly(isopropylacrylate), poly(isobutylacrylate) or poly(octadecylacrylate). Suitable synthetic, biologically degradable polymer segments are polyhydroxyacids such as polylactide, polyglycolide and and copolymers thereof, poly(ethylterephthalate); poly(hydroxybuturic acid); poly(hydroxyvaleric acid); poly[lactide-co-( $\epsilon$ -caprolactone)]; poly[glycolide-co-( $\epsilon$ -caprolactone)]; polycarbonates, poly(aminoacids); poly(hydroxyalkanoates); polyanhydrides; polyorthoesters as well as mixtures and copolymers thereof. Examples of polymer segments which are less readily biologically degradable are poly(methacrylic acid), poly(acrylic acid), polyamides, polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinylchloride, polyvinylphenol as well as mixtures and copolymers thereof.

In a preferred embodiment of the present invention, the composition comprises a mixture of (A) macromers which are substituted with at least two reactive, crosslinkable groups, and (B) macromers, which are substituted with only one reactive  
 5 group. Suitable additional macromers are, for example, macromers of the following general formula:



- 10 wherein R designates a monovalent organic residue, A<sub>3</sub> designates a reactive, chemically crosslinkable group and -(X')<sub>n</sub> designates a divalent, thermoplastic polymer segment or oligomer segment. A<sub>3</sub> preferably represents an acrylate group or a methacrylate group. The segment -(X')<sub>n</sub>- preferably  
 15 represents a polyalkyleneglycol, monoalkylethers thereof, or block copolymers thereof, wherein the alkylene groups preferably are ethylene or propylene groups and wherein the alkyl groups preferably comprise from 1 to 30 carbon atoms.
- 20 Particularly preferred are mixtures of (A) polyalkyleneglycoles or polycaprolactones having terminal ester groups comprising acrylic acid or methacrylic acid and (B) polyalkyleneglycol-monoalkylethers, having one terminal ester group comprising  
 25 acrylic acid or methacrylic acid wherein the alkylene groups are preferably ethylene or propylene groups and the alkyl groups are preferably C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkyl groups.

As component (A) the following are, e.g., suitable: poly(ε-caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL-lactide)-dimethacrylate,

poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate,  
poly(ethyleneglycol)dimethacrylate, poly(propylene-  
glycol)dimethacrylate, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylate,  
poly(ethyleneadipate)-dimethacrylate, hexamethylencarbonat-di-  
5 methacrylate.

Suitable as component (B) are, e.g., the following: poly-  
(ethyleneglycol)monoacrylate, poly(propyleneglycol)monoacrylate  
and monoalkylethers thereof.

10

A further particular embodiment relates to a method of treating  
hair, comprising:

- applying a composition onto hair, wherein the first  
15 active principle of the composition applied to hair is  
a shape memory polymer, which comprises at least two  
transition temperatures  $T_{trans}$  and  $T'_{trans}$ , and wherein  
this shape memory polymer comprises at least one hard  
segment with a first transition temperature  $T'_{trans}$ ,  
20 which is crosslinkable by means of physical  
interactions, wherein the first transition temperature  
is above room temperature, preferably more than 10° C  
above room temperature, and at least one soft segment  
having a second transition temperature  $T_{trans}$ , which lies  
25 below  $T'_{trans}$ , preferably at least 10° C below  $T'_{trans}$ ,

- previously, at the same time or subsequently shaping the hair to a defined (permanent) shape and, subsequently, fixing the shape by means of a physical cross-linking of the shape memory polymer.

5

The shaping of hair occurs suitably under warming to a temperature of at least  $T'_{trans}$  and the shape of the hair is fixed by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ . Room temperature in this connection refers generally to ambient  
10 temperature, preferably at least 20° C and, in warmer climates, preferably at least 25° C. The application of the composition onto the hair can be carried out in different ways, for example directly by spraying or in an indirect manner by applying the composition first to the hand or a suitable device, for example  
15 a comb, a brush etc, followed by a subsequent application within or onto the hair. The consistency of the composition may be the consistency of a solution, a dispersion, a lotion, a thickened lotion, a gel, a foam, a semi-solid composition, waxy or creamy.

20

A further embodiment of the invention is a method for impressing a second hairdo over a programmed, recallable first hairdo. During this method the hairdo (permanent shape), programmed by means of the above-mentioned method, is warmed to  
25 a temperature between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$ . Subsequently the hair is

brought into the second (temporary) shape and this second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

A further embodiment of the present invention is a method for  
5 recalling a programmed first hairdo (permanent shape), prepared by means of the above-mentioned method. In this method the hairdo in a temporary shape or in the shape of a hairdo being obtained by cold-forming, is warmed to a temperature above  $T_{trans}$ . The permanent shape is formed spontaneously and without  
10 further external influence. Cold-forming of a hairdo is a change of the hairdo at ambient temperature, without the use of additional heating by means of a hairdryer or similar devices. The deformation can, for example, be carried out mechanically, for example be means of subjecting the curls to gravity, by  
15 means of combing or brushing the hair, due to the influence of wind or humidity, due to mechanical influences during sleep or during lying.

The invention furthermore relates to a method for reprogramming  
20 a permanent hairdo, obtained with the above-mentioned method, into a different, new permanent shape. In order to achieve this goal, the initial hairdo is warmed to a temperature above  $T'_{trans}$  and the hair is brought into a new shape. Subsequently this new form is fixed by means of cooling to a temperature  
25 below  $T'_{trans}$ .

Shape memory polymers which may be crosslinked physically in accordance with the present invention are polymers, with which the fixation of the impressed permanent shape due to crosslinking occurs by physical interactions. A crosslinking  
5 by means of physical interactions can be achieved for example when specific segments of the polymer chains are assembled together in crystalline areas. The physical interactions may be charge transfer complexes, hydrogen bonds, dipolar or hydrophobic interactions, Van der Waals interactions or ionic  
10 interactions of polyelektrolyte segments. These interactions may occur between different segments within one polymer strand (intramolecular) and/or between different polymer strands (intermolecular). The formation of the interactions may be initiated by means of cooling (in particular in relation to  
15 crystallisation) and/or by means of drying, i.e. the removal of solvents.

Shape memory polymers which may be crosslinked physically and which are suitable in accordance with the present invention do  
20 show at least two transition temperatures  $T_{trans}$  and  $T'_{trans}$ . The two transition temperatures may for example be melting temperatures  $T_m$  or glass transition temperatures  $T_g$ . Above  $T_{trans}$  the polymer does show a lower modulus of elasticity compared with the modulus of elasticity below  $T_{trans}$ . The ratio of the  
25 moduli of elasticity below and above  $T_{trans}$  preferably is at least 10, more preferably at least 20. The lower transition



temperature  $T_{trans}$  preferably is higher than room temperature (20° C), in particular at least 30° C, more preferably at least 35° C or at least 40° C and this temperature is the temperature at which the spontaneous recovery of the permanent shape from the deformed or temporary shape occurs.  $T_{trans}$  is preferably above the usually to be expected ambient temperatures, so that at ambient temperatures no significant, undesired, thermally induced deformation of the temporary hairdo occurs. Suitable ranges for  $T_{trans}$  are for example from 25 to 100° C, from 30 to 75° C, from 35 to 70° C or from 40 to 60° C.

The upper transition temperature  $T'_{trans}$  is higher than  $T_{trans}$  and this transition temperature is the temperature above which the impression of the permanent shape or the reprogramming of a permanent shape into a new permanent shape occurs and below which the permanent shape is fixed.  $T'_{trans}$  preferably is to the extend higher than  $T_{trans}$ , so that during the warming of the hairdo to a temperature above  $T_{trans}$ , for the recovery of the permanent shape or for the reforming of a temporary hairdo while maintaining the permanent shape, no significant, undesired, thermally induced deformation of the permanent shape occurs. Preferably,  $T'_{trans}$  is at least 10° C, more preferably at least 20° C or at least 30° C above  $T_{trans}$ . The difference between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$  may be for example from 10 to 80° C, from 20 to 70° C or from 30 to 60° C. Suitable ranges for  $T'_{trans}$

are for example from 40 to 150° C from 50 to 100° C or from 70 to 95° C.

Suitable shape memory polymers which may be crosslinked  
5 physically are polymers which consist of at least one hard segment and at least one soft segment. The hard segment shows physical crosslinks and has a transition temperature  $T'_{trans}$  which is above room temperature, preferably more than 10° C above 20° C. The soft segment has a transition temperature  
10  $T_{trans}$  which is below  $T'_{trans}$ , for example at least 10° C below  $T'_{trans}$ . The polymer segments are preferably oligomers, in particular linear chain molecules having a molecular weight of for example 400 to 30,000 preferably 1,000 to 20,000 or 1,500 to 15,000. These polymers may be linear di-block tri-block,  
15 tetra-block or multi-block copolymers, they may be branched, dendritic or graft copolymers. Preferably these polymers are not linear polyurethanes comprising bis(2-hydroxy-ethyl)-hydroquinone. The molecular weight of the polymers may for example be from 30,000 to 1,000,000, preferably from 50,000 to  
20 700,000 or from 70,000 to 400,000. Suitable shape memory polymers which may be crosslinked physically are disclosed in WO 99/42147 and these polymers are disclosed there as thermoplastic polymers. The thermoplastic polymers disclosed in WO 99/42147 as well as the methods of preparation are  
25 suitable in accordance with the present invention and this disclosure is herewith incorporated by reference. These

polymers do show a degree of crystallinity of preferably 3 to 80%, more preferably 3 to 60%. The ratio of the moduli of elasticity below and above  $T_{trans}$  preferably is at least 10, more preferably at least 20. The polymer segments may be segments  
5 derived from natural polymers, such as proteins or polysaccharides. The segments may also be synthetic polymer blocks. Suitable natural or synthetic polymer segments are identical with the crosslinkable macromers named above.

10 Suitable shape memory polymers are in particular multiblock copolymers, comprising at least one first type of blocks and at least one different second type of blocks, wherein the blocks do enable that the multiblock copolymer possesses two different transition temperatures. Suitable multiblock copolymers are in  
15 particular copolymers prepared from at least two different macrodiols and at least one diisocyanate. Macrodiols are oligomers or polymers having at least two free hydroxyl groups. Oligomers do consist usually of at least two, preferably at least 3, more preferably 4 to 20, 5 to 15 or 6 to  
20 10 monomers. The macrodiols may possess the general formula  $HO-A-OH$ , wherein A defines a divalent, oligomeric or polymeric group, preferably a polyester or an oligoester. The diisocyanate may have the general formula  $OCN-B-NCO$ , wherein B defines a divalent organic group, preferably an alkylene group  
25 or an arylene group, which may be further substituted. The alkylene group may be linear, branched or cyclic and this group

preferably possesses 1 to 30 carbon atoms, more preferably 2 to 20 or 5 to 15 carbon atoms.

Particularly preferred shape memory polymers are the  
5 copolyester urethanes disclosed in WO 99/42147, in particular  
the reaction products of (a) two different macrodiols,  
selected among  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy polyesters,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy  
oligoesters,  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy polylactones and  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy  
oligolactones, and (b) at least one diisocyanate, preferably  
10 trimethylhexane-1,6-diisocyanate. In particular preferred are  
macrodiols from poly(para-dioxanone) (PDX),  
poly(pentadecalactone) (PDL), poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL),  
poly(L-lactide-co-glycolide) (PLGA). The molecular weights of  
the macrodiols are preferably within the range of from 400 to  
15 30,000, preferable 1,000 to 20,000 or 1,500 to 15,000. The  
molecular weights of the resulting multiblock copolymers are  
preferably  $M_w$  from 30,000 to 1,000,000, more preferably from  
50,000 to 70,000 or from 70,000 to 400,000 g/mol, as determined  
by GPC. The poly dispersity preferably is within the range of  
20 from 1.7 to 2.0.

#### Cationic Agents

Cationic agents are characterized in that they either carry at  
25 least one permanent cationic group within the molecule, for  
example an iminium group or an ammonium group, in particular a

quaternary ammonium group, or that they carry at least one group which may be rendered cationic, for example a primary, secondary or tertiary amine group, which may be rendered cationic by the addition of a proton, wherein quaternary ammonium groups are preferred. The cationic agent is a compound which possesses an affinity to human hair due to the cationic group or the group which may be rendered cationic. Suitable cationic agents are for example surfactants having cationic groups or groups which can be rendered cationic, in particular cationic surfactants, betainic or amphoteric surfactants, polymers having cationic groups or groups which may be rendered cationic, in particular cationic, betainic or amphoteric polymers, silicone compounds having cationic groups or groups which may be rendered cationic, in particular diquaternary or polyquaternary siloxanes or Amodimethicone, cationic derivatives of proteins, cationic derivatives of protein hydrolysates or betaine.

Suitable cationic surfactants are surfactants which possess a quaternary ammonium group as well as a hydrophobic group. These surfactants may be cationic or amphoteric, betainic surfactants. Suitable cationic surfactants comprise amino groups or quaternary hydrophilic ammonium groups, which carry in solution a positive charge and these compounds can be described with the general formula (III).



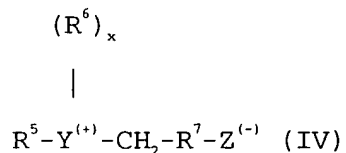
(III)

wherein  $R^1$  to  $R^4$ , independently, represent aliphatic groups, aromatic groups, alkoxy groups, polyoxyalkylene groups, alkyl  
 5 amide groups, hydroxy alkyl groups, aryl groups or alkaryl groups having from 1 to 22 carbon atoms, wherein at least one residue possesses at least 8 carbon atoms, and wherein  $X^-$  represents an anion, for example a halogen, acetate, phosphate, nitrate or alkyl sulfate, preferably chloride. The aliphatic  
 10 group may possess, in addition to the carbon atoms and the hydrogen atoms, also branches or other groups, such as for example amino groups.

Examples for suitable cationic surfactants are the chlorides or  
 15 bromides of alkyl dimethyl benzyl ammonium salts, alkyl trimethyl ammonium salts, for example cetyltrimethyl ammonium chloride or bromide, tetradecyltrimethyl ammonium chloride or bromide, alkyl dimethyl hydroxyethyl ammonium chloride or bromide, the dialkyl dimethyl ammonium chlorides or bromides,  
 20 alkyl pyridinium salts, for example lauryl or cetylpyridinium chloride, alkyl amido ethyl trimethyl ammonium ether sulfates, as well as compounds having a cationic character, such as amine oxides, for example alkyl methyl ammonium oxide or alkyl aminoethyl dimethyl amine oxide. In particular preferred is  
 25 cetyltrimethyl ammonium chloride.

Suitable amphoteric surfactants are derivatives of aliphatic quaternary ammonium, phosphonium or sulfonium compounds of the formula (IV).

5



10

wherein  $R^5$  represents a linear or branched alkyl, alkenyl or hydroxy alkyl group having from 8 to 18 carbon atoms and 0 to about 10 ethylene oxide units and 0 to 1 glycerine units; Y represents a group containing N, B or S;  $R^6$  represents an alkyl or monohydroxyalkyl group with 1 to 3 carbon atoms;  $X = 1$  when Y represents a sulfur atom and X represents 2 when Y represents a nitrogen atom or a phosphorus atom;  $R^7$  represents an alkylene group or a hydroxy alkylene group having from 1 to 4 carbon atoms and Z<sup>(-)</sup> represents a carboxylate, sulfate, phosphonate or phosphate group.

Other amphoteric surfactants, such as betaine, are as well suitable for the hair treatment composition in accordance with the present invention. Examples for betaine compounds comprise

C8 to C18-alkylbetaine, such as Cocodimethylcarboxymethylbetain,  
 Lauryldimethylcarboxymethylbetain,  
 Lauryldimethylalphacarboxyethylbetain, Cetyltrimethylcarboxy-  
 methylbetain, Oleyldimethylgammacarboxypropylbetain und Lauryl-  
 5 bis(2-hydroxypropyl)alphacarboxyethylbetain; C8- to C18-  
 Sulfobetaine such as Cocodimethylsulfopropylbetain, Stearyl-  
 dimethylsulfopropylbetain, Lauryldimethylsulfoethylbetain,  
 Laurylbis-(2-hydroxyethyl)sulfopropylbetain; Carboxyl  
 derivatives of Imidazol, C8- to C18-Alkyldimethyl-  
 10 ammoniumacetate, C8- to C18-Alkyldimethylcarbonylmethylammonium  
 salts as well as C8- to C18-Fatty acid alkylamidobetaines such  
 as coco fatty acid amidopropylbetain und N-coco fatty acid  
 amidoethyl-N-[2-(carboxymethoxy)ethyl]-glycerin (CTFA-name:  
 Cocoamphocarboxyglycinate) and Cocamidopropyl Hydroxysultaine.

15

The suitable cationic polymers are preferably hair fixative or  
 hair conditioning polymers. Suitable polymers comprise  
 preferably quaternary amine groups. The cationic polymers may  
 be homopolymers or copolymers, wherein the quaternary nitrogen  
 20 groups are either comprised within the main chain or,  
 preferably, as substituent attached to one or more of the  
 monomers. The monomers comprising ammonium groups may be  
 copolymerised with a non-cationic monomer. Suitable cationic  
 monomers are unsaturated compounds which may be polymerised by  
 25 means of a radical reaction, which comprise at least one  
 cationic group, in particular ammonium substituted vinyl  
 monomers, for example trialkyl methacryloxyalkyl ammonium,  
 trialkyl acryloxyalkyl ammonium, dialkyl, diallyl ammonium and



quaternary vinyl ammonium monomers having cyclic cationic groups comprising nitrogen, such as pyridinium, imidazolium or quaternary pyrrolidone, for example alkyl vinyl imidazolium, alkyl vinyl pyridinium or alkyl vinyl pyrrolidone salts. The

5 alkyl groups of these monomers are preferably lower alkyl groups, such as C1 to C7 alkyl groups, more preferably C1 to C3 alkyl groups.

The monomers comprising ammonium groups may be copolymerised

10 with non-cationic monomers. Suitable comonomers are for example acryl amide, methacryl amide, alkyl and dialkyl acryl amide, alkyl and dialkyl methacryl amide, alkyl acrylate, alkyl methacrylate, vinylcaprolacton, vinylcaprolactam, vinalpyrrolidone, vinylester, for example vinyl acetate, vinyl

15 alcohol, propylene glycol or ethylene glycol, wherein the alkyl groups of these monomers comprise preferably C1 to C7 alkyl groups, more preferably C1 to C3 alkyl groups.

Suitable polymers having quaternary amine groups are for

20 example the polymers disclosed in CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary under the designation polyquaternium, for example Polyquaternium-1, Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-8, Polyquaternium-9, Polyquaternium-10,

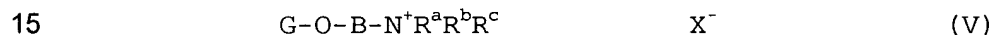
25 quaternized Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylate Copolymer (Polyquaternium-11), Polyquaternium-12, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Methyl-

vinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16), Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, 5 Polyquaternium-29, Polyquaternium-30, Polyquaternium-31, Polyquaternium-32, Polyquaternium-33, Polyquaternium-34, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-42, Polyquaternium-43, Polyquaternium-44, Polyquaternium-45, Polyquaternium-46, 10 Polyquaternium-47, Polyquaternium-48, Polyquaternium-49, Polyquaternium-50, Polyquaternium-51, Polyquaternium-52, Polyquaternium-53, Polyquaternium-54, Polyquaternium-55, Polyquaternium-56.

15 Suitable are furthermore quaternary silicone polymers or oligomers, such as silicone polymers having quaternary terminal groups (quaternium-80). Of the cationic polymers, which may be contained in the composition in accordance with the present invention, the vinyl pyrrolidone/dimethyl amino ethyl 20 methacrylate metho sulfate-copolymer, which is sold under the tradename Gafquat® 755 N and Gafquat® 734, of which Gafquat® 755 N is preferred, are suitable. Further cationic polymers are for example the copolymer of polyvinylpyrrolidone and imidazole imine methochloride, sold under the tradename LUVIQAUT® HM 550, 25 the terpolymer of dimethyldiallyl ammonium chloride, sodium acrylate and acrylamide, sold under the tradename Merquat® Plus 3300, the terpolymer of vinylpyrrolidone, dimethyl amino ethyl methacrylate and vinylcaprolactam sold under the tradename

Gaffix® VC 713, and the vinalpyrrolidone/methacrylamido propyl trimethyl ammonium chloride-copolymers sold under the tradename Gafquat® HS 100. Suitable are also cationic polyurethanes, for example formed from at least one organic diisocyanate and at  
 5 least one organic dihydroxy compound substituted with at least one quaternary ammonium group; additionally non-ionic organic dihydroxy compounds may be copolymerised therewith.

Suitable cationic polymers, derived from natural polymers, are  
 10 cationic derivatives of polysaccharides, for example cationic derivatives of cellulose, starch or guar. Suitable are furthermore chitosan and chitosan derivatives. Cationic polysaccharides have the general formula (V).



G represents an anhydroglucose residue, for example starch anhydroglucose or cellulose anhydroglucose; B represents a  
 20 divalent linking group, for example alkylene, oxyalkylene, polyoxyalkylene or hydroxy alkylene;  $R^a$ ,  $R^b$  and  $R^c$ , independently represent alkyl, aryl, alkylaryl, arylalkyl, alkoxyalkyl or alkoxyaryl having each up to 18 carbon atoms, wherein the total number of carbon atoms in  $R^a$ ,  $R^b$  and  $R^c$ ,  
 25 preferably is at most 20; X represents a usual anion, which has

the meaning as defined for formula (III) and X preferably represents chloride.

A cationic cellulose is sold under the tradename Polymer JR and  
5 has the INCI-designation polyquaternium-10. A further example  
of a cationic cellulose has the INCI designation  
polyquaternium-24 and is sold under the tradename Polymer LM-  
200. A suitable cationic guar derivative is sold under the  
tradename Jaguar R and has the INCI-designation guar  
10 hydroxypropyltrimonium chloride.

In particular preferred cationic agents are chitosan,  
chitosan salts and chitosan derivatives. The chitosans which  
may be employed in accordance with the present invention are  
15 completely or partially deacetylated chitins. For the  
preparation of chitosan the skilled person preferably starts  
with the chitin obtained from the shells of shell fish, which  
is available as inexpensive and natural raw material in large  
amounts. The molecular weight of the chitosan can cover a  
20 broad range, for example from 20,000 to 5,000,000 g/mol.  
Suitable is for example low molecular weight chitosan having  
a molecular weight of 30,000 to 70,000 g/mol. Preferably the  
molecular weight however exceeds 100,000 g/mol, in particular  
preferably the molecular weight ranges from 200,000 to  
25 700,000 g/mol. The degree of deacetylation preferably is 10  
to 99%, more preferably 60 to 99%.

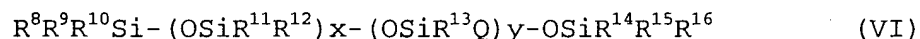
A suitable chitosan is for example sold under the tradename Flonac® and it has a molecular weight of from 300,000 to 700,000 g/mol and a degree of deacetylation of 70 to 80%. A preferred chitosan salt is chitosoniumpyrrolidone carboxylate, which is for example sold under the tradename Kytamer® PC. The chitosan contained therein has a molecular weight of about 200,00 to 300,000 g/mol and a degree of deacetylation of 70 to 85%. As chitosan derivatives quarternary, alkylated or hydroxy alkylated derivatives, for example hydroxyethyl or hydroxybutyl chitosan can be named.

The chitosan or chitosan derivative preferably are present in neutralized or partially neutralized form. The degree of neutralization for the chitosan or the chitsan derivative preferably is at least 50%, more preferably between 70 and 100%, based on the number of free basic groups. As agent for the neutralization substantially all cosmetically acceptable inorganic or organic acids can be employed, such as formic acid, tartaric acid, malic acid, lactic acid, citric acid, pyrrolidone carboxylic acid, hydrochloric acid and the like, of which pyrrolidone carboxylic acid is in particular preferred.

Preferred are polymers which do possess a suitable water solubility or alcohol solubility, so that they may be present within the composition in accordance with the present

invention in completely dissolved form. The cationic charge density preferably is from 1 to 7 meq/g.

Suitable cationic silicone compounds possess preferably  
 5 either at least one amino group or at least one ammonium group. Suitable silicone polymers comprising amino groups are known under the INCI designation amodimethicone. These compounds are polydimethyl siloxanes having aminoalkyl groups. The aminoalkyl groups can be provided at the  
 10 terminals or at the side chain positions. Suitable amino silicones do have the general formula (VI):



15  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{14}$  and  $R^{15}$ , independently, are identical or different and each represent C1 to C10 alkyl, phenyl, hydroxy, hydrogen, C1 to C10 alkoxy or acetoxy, preferably C1 to C4 alkyl, in particular methyl;  $R^{10}$  and  $R^{16}$ , independently, are identical or different and represent  $-(CH_2)_a-NH_2$ , wherein a  
 20 represents an integer from 1 to 6, C1 to C10 alkyl, phenyl, hydroxy, hydrogen, C1 to C10 alkoxy or acetoxy, preferably C1 to C4 alkyl, in particular methyl;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  and  $R^{13}$ , independently, are identical or different and represent hydrogen, C1 to C20 hydrocarbon, which may comprise oxygen  
 25 and nitrogen, preferably C1 to C10 alkyl or phenyl, in particular C1 to C4 alkyl, in particular methyl; Q represents

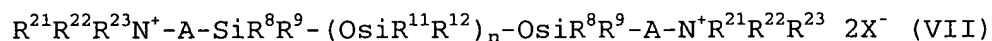
-A-NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup> or -A-N<sup>+</sup>R<sup>17</sup>R<sup>18</sup>R<sup>19</sup>, wherein A represents a divalent C1 to C20 alkylene linking group, which may comprise oxygen and nitrogen as well as hydroxyl groups, and wherein R<sup>17</sup> R<sup>18</sup> R<sup>19</sup>, independently, are identical or different and represent  
 5 hydrogen, C1 to C22 hydrocarbon, preferably C1 to C4 alkyl or phenyl. Preferred residues for Q are

(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>,  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> and -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> and  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>R<sup>20</sup>, wherein R<sup>20</sup> represents a C1 to  
 10 C22 alkyl group, which may comprise hydroxyl groups. X represents a number between 1 and 10,000, preferably between 1 and 1000; and Y represents a number between 1 and 500, preferably between 1 and 50.

15 The molecular weight of the amino silicone compounds preferably lies between 500 and 100,000. The amine content (meq/g) preferably lies within the range of from 0.05 to 2.3, preferably 0.1 to 0.5.

20 Suitable silicone polymers having two terminal quaternized ammonium groups are known under the INCI-designation Quaternium-80. These polymers are dimethoxysiloxanes having two terminal aminoalkyl groups. Suitable quaternary aminosilicones have the following general formula (VII)

25



A has the meaning as defined above for formula (VI) and preferably represents  $-(CH_2)_3OCH_2CHOHCH_2N^+(CH_3)_2R^{20}$ , wherein  $R^{20}$  represents a C1 to C22 alkyl group, which may also comprise -

5 OH groups;  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{11}$  and  $R^{12}$  have the meaning as defined above for formula (VI), preferably methyl;  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ , independently, represent C1 to C22 alkyl groups, which may comprise hydroxyl groups, and wherein preferably at least one of the residues comprises at least 10 carbon atoms and the

10 others comprise 1 to 4 carbon atoms; n represents a number from 0 to 200, preferably from 10 to 100. Quarternary polydimethyl siloxanes of this type are sold under the designation Abil® Quat 3270, 3272 and 3274.

15 Further suitable cationic hair conditioning compounds are cationically modified protein derivatives or cationically modified protein hydrolysates and these are for example known under the INCI-designation Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Lauryldimonium Hydroxypropyl

20 Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein oder Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed

25 Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydro-



lyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Vegetable Protein.

Suitable cationically modified protein hydrolysates are mixtures which may for example be obtained after reacting proteins, hydrolysed by a basic, acidic or enzyme reaction, with glycidyl trialkyl ammonium salts or 3-halo-2-hydroxy propyl trialkyl ammonium salts. Proteins which may serve as starting materials for the protein hydrolysates are of vegetal or animal origin. Suitable starting materials are keratin, collagen, elastin, soy proteins, rice proteins, milk proteins, wheat proteins, silk proteins or almond proteins. Due to the hydrolysis mixtures are obtained comprising compounds having molecular weights in the range of about 100 to about 50,000. Typical average molecular weights are in the range of about 500 to about 1,000. Preferably the cationically modified protein hydrolysates contain one or two long C8 to C22 alkyl chains and, corresponding thereto two or one short C1 to C4 alkyl chains. Compounds, which comprise one long alkyl chain are preferred.

Compositions according to the present invention for the treatment of hair comprise the first active principle, which alone or in combination with other compounds is responsible for the shape memory effect, in an amount of preferably from 0.01 to 25 wt.-%, more preferably 0.1 to 15 wt.-%, in a

suitable medium. Preferred amounts of the cationic agent are 0.01 to 10 wt.-%, more preferably 0.05 to 5 wt.-%. The Composition may be present as solution, dispersion, emulsion, suspension or latex. The liquid, gel-type, half-solid or solid medium is substantially cosmetically and physiologically acceptable.

The composition in accordance with present invention usually is present in the form of a solution or dispersion comprising a suitable solvent. Preferred are in particular aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solvents. Suitable solvents are, e.g., aliphatic alcohols having from 1 to 4 carbon atoms or a mixture of water with at least one of these alcohols. Other organic solvents can, however, also be employed, in particular linear or branched hydrocarbons, such as pentane, hexane, isopentane, cyclic hydrocarbons such as cyclopentane and cyclohexane, organic linear or cyclic ethers, such as tetrahydrofuran (THF) or liquid organic esters, such as ethylacetate. Furthermore, solvents on the basis of silicone materials are suitable, in particular silicone oils on the basis of linear or cyclic polydimethylsiloxanes (dimethicone or Cyclomethicone). Preferred are volatile silicones having a boiling point of below 200°C. Additional solvents are acetone, THF, trichloromethane etc. The solvents are preferably present in an amount from 0,5 to 99 weight %, more preferably in an amount from 10 to 97wt.-%, more preferably 20 to 95 wt.-% or 40 to 90 weight %.

The compositions in accordance with present invention may comprise in addition from 0.01 to 25 weight % of at least one hair fixative, hair coloring agent and/or hair cosmetic. Hair fixatives are in particular the known conventional film-forming hair fixative polymers. The film forming and hair fixative polymer may be of synthetic origin or of natural origin and may be of nonionic, cationic, anionic or amphoteric character. Such a polymer additive, which can be present in an amount of from 0.01 to 25 weight %, preferably 0.1 to 20 weight %, more preferably 0.5 to 15 weight %, may also comprise a mixture of more than one polymers, and this additive can be modified further with respect to the hair fixative properties by means of the addition of further polymers having a thickening effect. Film-forming, hair fixative polymers in accordance with present invention are polymers which are able, when employed in aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solutions at a concentration of from 0.01 to 5%, to provide a polymer film on the hair in order to provide fixative properties.

As suitable, synthetic, nonionic, film-forming, hair fixative polymers, the hair treatment composition in accordance with present invention may comprise homo polymers of vinyl pyrrolidone, homopolymers of N-vinylformamide, copolymers of vinylpyrrolidone and vinylacetate, terpolymers of vinylpyrrolidone, vinylacetate and vinylpropionate, polyacrylamide, polyvinylalcohols, or polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 to 20.000 g/mol. Suitable, synthetic, anionic, film-forming polymers are crotonic acid/vinylacetate copolymers and terpolymers of acrylic acid, ethylacrylate and N-t-butylacrylamide. Natural

film-forming polymers or polymers obtained therefrom by means of chemical derivatization may also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention, for example China balsam resin, cellulose derivatives such as

5 hydroxypropylcellulose having a molecular weight of from 30,000 to 50,000 g/mol, or shellac in its neutralized or unneutralized form. Amphoteric polymers can also be employed in the hair treatment composition in accordance with present invention. Suitable are, e.g., copolymers of octylacrylamide, t-

10 butylaminoethylmethacrylate and two or more monomers selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid and simple esters thereof.

The consistency of hair treatment compositions in accordance with present invention can be improved by means of the addition

15 of thickeners. In this respect, homopolymers of acrylic acid having a molecular weight of 2,000,000 to 6,000,000 g/mol are suitable. Further copolymers of acrylic acid and acrylamide (sodium salt) having a molecular weight of from 2,000,000 to

20 6,000,000 g/mol, sclerotium gum and copolymers of acrylic acid and methacrylic acid are suitable.

A cosmetic composition in accordance with present invention can be employed in the form of different formulations for different

25 types of applications, e.g., as lotion, as spray lotion, as cream, as gel, as foam-gel, as aerosol spray, as non-aerosol spray, as aerosol foam, as non-aerosol foam, as o/w- or w/o-emulsion, as micro emulsion or as hair wax.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of an aerosol spray, the composition comprises additionally from 15 to 85 weight %, preferably from 25 to 75 weight % of a propellant and the  
5 composition is filled into a pressurized canister having a spray button. As propellants, lower alkanes, such as n-butane, isobutene and propane as well as mixtures thereof as well as dimethylether or fluorohydrocarbons, such as F 152a (1,1-difluoroethane) or F 134 (tetrafluoroethane) are suitable, as  
10 well as propellants which are present at the pressures in question in gaseous forms such as N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> as well as mixtures of the above-mentioned propellants.

When the hair treatment composition of the present invention is  
15 provided in the form of a sprayable non-aerosol hair spray, the composition is sprayed by means of a suitable, mechanical spraying device. Spray devices of the mechanical type are devices which allow the spraying of a composition without using a propellant. Suitable mechanical spray devices are, e.g.,  
20 spray pumps or elastic containers provided with a spray valve, into which the cosmetic composition in accordance with present invention is filled under pressure, whereby the elastic container is expanded and wherein the cosmetic composition is continuously discharged if the valve is open, due to the  
25 contraction of the elastic container.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair foam (mousse), the composition comprises at least one conventional foaming agent

known in the art for this purpose. The composition is foamed with or without the aid of propellants or chemical propellants and the foam may be applied to the hair and may remain in the hair without the need of rinsing the hair. A product in accordance with present invention comprises as additional component a device for the provision of a foam of the composition. Devices for providing a foam are devices which allow the provision of a foam starting from a liquid, with or without the use of a propellant. Suitable mechanical foaming devices are, e.g., usual foam pumps, or usual aerosol foaming heads.

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair gel, it comprises at least one gel forming substance in an amount of preferably from 0.05 to 10, more preferably from 0.1 to 2 weight %. The viscosity of the gel preferably amounts to from 100 bis 50,000  $\text{mm}^2/\text{s}$ , more preferably 1,000 bis 15,000  $\text{mm}^2/\text{s}$  at 25°C, measured as dynamic viscosity using a Bohlin Rheometer CS, measurement body C25 using a shear velocity of 50  $\text{s}^{-1}$ .

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair wax, it comprises additionally water-soluble fatty substances or waxy substances, or substances which provide the composition with a waxy consistence, in an amount of preferably 0.5 bis 30 weight %. Suitable water unsoluble substances are, for example, emulgators having a HLB-value of below 7, silicone oils, silicone waxes, wax materials (e.g., waxy alcohols, waxy acids,

waxy esters, as well as natural waxes such as beeswax, Carnauba wax, etc.), fatty alcohols, fatty acids, fatty acid esters or high molecular polyethyleneglycols having a molecular weight of from 800 bis 20,000, preferably from 2,000 to 10,000 g/mol.

5

When the hair treatment composition in accordance with present invention is provided in the form of a hair lotion, it is present as a substantially non-viscous or low viscosity, flowable solution, dispersion or emulsion comprising a content of at least 10 weight %, preferably 20 to 95 weight % of a cosmetically acceptable alcohol. As alcohols, the usual alcohols used for cosmetic purposes can be named, in particular the lower C1 to C4 alcohols such as ethanol and isopropanol.

15 When the hair treatment composition of the present invention is present in the form of a hair cream, it is preferably provided in the form of an emulsion and it either comprises additional viscosity providing components in an amount of from 0.1 to 10 weight % or the required viscosity and creamy consistency is  
20 obtained by means of micelle formation using suitable emulsifiers, fatty acids, fatty alcohols, waxes, etc.

In a preferred embodiment the composition in accordance with present invention is provided in a form enabling, at the same  
25 time, the impression of a recallable hairdo as well as providing hair coloration. The composition is then formulated as coloring hair treatment composition, e.g., as coloring fixative, coloring cream, coloring foam, etc. It comprises at least one coloring component. The coloring component may be an

organic dye, in particular direct dyes or it may be an inorganic pigment.

The total amount of coloring agent amounts in the composition in accordance with present invention to about 0.01 to 7 weight %, preferably about 0.2 to 4 weight %. Suitable direct colorants to be used in the composition in accordance with present invention are, e.g., triphenylmethane colorants, aromatic nitro colorants, azo colorants, quinone colorants, cationic or anionic colorants.

Suitable hair colouring pigments are substantially insoluble in the medium of the composition and these pigments may be of organic or inorganic nature. Organic-inorganic mixed phase pigments are also suitable. The pigments preferably are not nanopigments. The preferred particle size is 1 to 200  $\mu\text{m}$ , preferably 3 to 150  $\mu\text{m}$ , more preferably 10 to 100  $\mu\text{m}$ . Preferred are inorganic pigments.

The hair treatment composition in accordance with the present invention preferably comprises additionally at least one hair cosmetic in an amount of from 0.01 to 10, more preferably of from 0.05 to 5 weight %. Preferred hair cosmetics are oily compounds, such as mineral oils, silicone oils, oily fatty acid esters, oils of vegetable origin etc.

Suitable silicone compounds are for example polydimethylsiloxane (INCI: Dimethicone),  $\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxypolyoxydimethylsilylene (INCI: Dimethiconol), cyclic



- dimethylpolysiloxane (INCI: cyclomethicone),  
 trimethyl(octadecyloxy)silane (INCI: stearoxytrimethylsilane),  
 dimethylsiloxane/glycol copolymer (INCI: dimethicone copolyol),  
 dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal  
 5 hydroxy groups (INCI: amodimethicone), monomethylpolysiloxane  
 having lauryl side chains and terminal polyoxyethylene chains  
 and/or polyoxypropylene chains (INCI: lauryl methicone  
 copolyol), dimethylsiloxane/glycol copolymer acetate (INCI:  
 dimethiconcopolyol acetate),  
 10 dimethylsiloxane/aminoalkylsiloxane copolymer having terminal  
 trimethylsilyl groups (INCI: trimethylsilylamodimethicone).  
 Preferred silicone polymers are dimethicone, cyclomethicone and  
 dimethiconole. Mixtures of silicone polymers are also  
 suitable, for example a mixture of dimethicone and  
 15 dimethiconol. The designations provided in brackets correspond  
 to the nomenclature in accordance with INCI (International  
 Cosmetic Ingredients), which is employed for the designation of  
 cosmetically relative active ingredients and additives.
- 20 Usually further known cosmetic additives may be added to the  
 hair treatment composition in accordance with the present  
 invention, for example non-fixative non-ionic polymers, such as  
 polyethylene glycols, non-fixative, anionic and natural  
 polymers as well as mixtures thereof, in amounts of preferably  
 25 from 0.01 to 50 weight %. Perfume oils in amount of from 0.01  
 to 5 weight %, opacifier such as ethyleneglycoldistearate in an  
 amount of from 0.01 to 5 weight %, surfactants or emulsifiers  
 selected from the classes of anionic, cationic, amphoteric or  
 non-ionic surfactants, such as fatty alcohol sulfates,  
 30 ethoxylated fatty alcohols, fatty acid alcanolamides, such as

esters of hydrated fatty acids from rizinus oil, in an amount of from 0.1 to 30 weight %, as well as moisturizers, dye receptivity improving agents, light protective agents, anti-oxidative agents as well as preservatives in amounts of from 5 0.01 to 10 weight % may be added.

Figure 1 shows schematically the method for the provision of a recallable, permanent hairdo. A strand of hair is wound onto a curler (bobbin) and a solution in accordance with the present 10 invention comprising a cross-linkable macromer is sprayed thereon. By irradiation with a suitable source of energy, for example a UV lamp, the desired permanent shade is fixed. Subsequently the curler is removed.

15 Figure 2 shows the deformation of a permanent hairdo and the recovery of the permanent shape starting from the temporary shape. The hair curl in the permanent shape possesses a length  $l_0$ . The curl in the deformed shape has a length  $l_1$ . The curl in the recovered shape has a length  $l_2$ . The degree of re- 20 attaining the permanent shape (recovery) can be calculated as follows:  $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$ .

As measure for the evaluation of the shape memory property of a composition the memory factor may be employed, which considers 25 the transformation ability of a permanent hairdo into a temporary shape (shaping factor) as well as the recovery attainability of the permanent form starting from the temporary form (recovery factor, degree of recovery). If one starts with the consideration from an even strand of hair onto which a

curly shape has been impressed as permanent shape and onto which, subsequently, a second, even shape has been impressed as temporary shape, the shaping factor can be determined in accordance with the following criterion:

5

Degree of evenness	Shaping factor
Strong curl from the hairline to the end of hair	0
Lesser degree of curliness from the hairline to the end of hair	1
Hairline even, end of hair in the form of a curl	2
Hairline even, slight curvature at the end of hair	3
Even from the end of hairline to the end of hair	4

- 10 The recovery factor can be determined in accordance with the following criterion:

Degree of recovery of the permanent shape	Recovery (memory) factor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4

75%	5
100%	6

The memory factor M can be calculated using the shaping factor F, the maximum shaping factor F=4, the recovery factor r and the maximum recovery factor R=6 in accordance with the

5 following equation

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

The memory factor should ideally be not below 25, preferably

10 the factor should be between 25 and 33.3, more preferred between 37 and 100.

The following examples are intended to illustrate the subject matter of the present invention further.

15

### Examples

#### Examples 1-6

Compositions according to table 1 were prepared (amounts are

20 given in gramm)

25

table 1

	1	2	3	4	5	6
PEG-8k-DMA <sup>1)</sup>	1,5	2,7	2,7	2,7	2,7	-
PEG-8k <sup>1a)</sup>	-	-	-	-	-	1,5
Polyquaternium-56	0,1	-	-	-	-	0,1
Celquat® L200 <sup>2)</sup>	-	0,3	-	-	-	-

Gafquat® 755N <sup>3)</sup>	-	-	0,3	-	-	-
Cationic terpolymer <sup>4)</sup>	-	-	-	0,3	-	-
Aquaflex® SF 40 <sup>5)</sup>					0,3	
Ethanol/Water 1:1	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Recovery (Memory) Factor	50	38	30	40	33	33

<sup>1)</sup> Polyethylenglycol having a molecular weight of 8000, terminal methacrylic acid groups

<sup>1a)</sup> Polyethylenglycol having a molecular weight of 8000

<sup>2)</sup> cationic cellulose, Polyquaternium-4

5 <sup>3)</sup> Polyquaternium-11

<sup>4)</sup> cationic copolymer of hydroxy ethyl methacrylat/quaternized dimethyl amino ethyl methacrylat/dodecyl methacrylat, obtainable by radical copolymerization of the comonomers with AIBN in a ratio of 6/77/17.

10 <sup>5)</sup> Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylate Copolymer

The transition temperatures  $T_{trans}$  of the shape memory sytems were in the range of 55-57 °C. The memory factor M was determined in  
15 accordance with the method disclosed above.

For the preparation of a permanent shape a strand of hair havin a length of 20 cm, moistened with water, was wound onto a  
20 curler and the polymer solution was applied thereon (20 to 30 mg polymer / g hair). The treated strand of hair is then fixed at 70°C for 30 minutes with application of UV light (examples 1 to 5) or without application of UV light (example 6). After cooling to room temperature (about 25°C) the curler is removed. The curled strand (impressed permanent shape) had a length of  
25 about 4.5 cm. In order to prepare a temporary shape (e.g. even strand) the curled strand is warmed to about 55°C, extended to the original length (20 cm) and cooled again to room temperature. The permanent shape can be recovered by warming the even strand to about 55°C. The strand retracted at this  
30 temperature sponaneously to the permanent (curly) shape. In order to obtain again the temporary (e.g.even) shape the curled strand again is warmed to about 55°C, extended to the full length (20 cm) and cooled to room temperature.

**Examples 7 to 16 using cross-linkable macromers**

The following hair treatment compositions were prepared using the macromers listed below which can be cross-linked in order to provide shape memory polymers. The preparation of the macromers was carried out as described in WO 99/42147.

- 5 M1 PEG(4k)-DMA, Polyethylenglycol having a molecular weight of about 4000, twice esterified with methacrylic acid
- M2 PEG(8k)-DMA, Polyethylenglycol having a molecular weight of about 8000, twice esterified with methacrylic acid
- 10 M3 PEG(10k)-DMA, Polyethylenglycol having a molecular weight of about 10000, twice esterified with methacrylic acid
- M4 PLGA(7k)-DMA, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylate having a molecular weight of about 7000
- M5 PCl(10k)-DMA, Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-dimethacrylate having a
- 15 molecular weight of about 10000

The application of the following hair treatment compositions was carried out as disclosed in example 1 with similar results.

20 **Example 7: hair fixative**

2 g	Macromer M1
1,50 g	Vinylpyrrolidone/Vinylacetate Copolymer
0,20 g	1,2-Propyleneglycol
0,15 g	Perfume
0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
45 g	Water
Ad 100 g	Ethanol

**Example 8: Pump-Spray lotion**

2 g	Macromer M2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chitosane
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Formic acid
0,15 g	Cetrimoniumphosphat
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone

0,1 g     Perfume  
 50 g     Ethanol  
 Ad 100 g   Water

5

**Example 9: Aerosol-foam**

2 g     Macromer M3  
 2,00 g     Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)  
 0,45 g     Glyceryllaurat  
 0,15 g     Perfume  
 0,16 g     Cetyltrimethylammoniumchloride  
 5,00 g     Propane/Butane (5,0 bar)  
 15 g     Ethanol  
 Ad 100 g   Water

**10 Example 10: Aerosol-foam**

2 g     Macromer M4  
 3,40 g     Vinylcaprolactame/Vinylpyrrolidone/Dimethyl-  
              aminoethylmethacrylate Terpolymer  
 0,60 g     Formic acid  
 0,60 g     Hydrogenated castor oil, ethoxylated with 40  
              Mol Ethyleneoxide  
 0,22 g     Decylpolyglucoside  
 0,09 g     Cetyltrimethylammoniumchloride  
 0,20 g     Perfume  
 6,00 g     Propane/Butane (5,0 bar)  
 Ad 100 g   Water

5

**Example 11: Aerosol-Spray**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M5
1,50 g	1,50 g	1,50 g	Octylacrylamide/Acrylic acid/Butyl-aminoethylmethacrylate/Methacrylate/Hydroxypropylmethacrylate Copolymer (Amphomer®)
0,15 g	0,15 g	0,15 g	Perfume
10,67 g	10,67 g	10,67 g	Butane (1,5 bar)
33,33 g	33,33 g	33,33 g	Propane/Butane
Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

10

**Example 12: Pumpspray**

A	B	
2 g		Macromer M3
	2 g	Macromer M4
1 g	1 g	Octylacrylamide/Acrylic acid/Butyl-aminoethylmethacrylate/Methacrylate/Hydroxypropylmethacrylate Copolymer (Amphomer®)
0,3 g	0,3 g	Perfume



0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	10 g	Water
Ad 100 g	Ad 100 g	Ethanol

**Example 13: Aerosol coloring foam**

2 g Macromer M5  
 1,00 g Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)  
 0,11 g 3-(((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)-  
 1,2-propandiol  
 0,20 g 1,2-Propyleneglycol  
 0,17 g Perfume  
 0,10 g Cetyltrimethylammoniumchloride  
 6,00 g Propane/Butane (5,0 bar)  
 18,66 g Ethanol  
 Ad 100 g Water

5

**Example 14: Coloring foam fixative**

2 g Macromer M1  
 1,00 g Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)  
 20,10 g Colorona Carmine Red  
 0,20 g 1,2-Propyleneglycol  
 0,17 g Perfume  
 0,10 g Cetyltrimethylammoniumchloride  
 6,00 g Propane/Butane (5,0 bar)  
 18,66 g Ethanol  
 Ad 100 g Water

10

**Example 15: Pump-foam fixative**

	1. A	2. B	C	D
Macromer M2	2 g			
Macromer M3		2 g		
Macromer M4			2 g	
Macromer M5				2 g
PVP (K80)	-	-	1,4 g	1,4 g
Vinylcaprolactame/PVP / DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchloride	0,25 g	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betaine	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Citric acid	0,1 g	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Perfume	0,15 g	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Water	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Example 16: Aerosol-foam**

A	B	C	
2 g			Macromer M1
	2 g		Macromer M2
		2 g	Macromer M3
0,6 g	0,6 g	0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Propyleneglycol
0,5 g	0,5 g	0,5 g	Quaternium-80;                      diquaternary Dimethylsiloxane
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
0,2 g	0,2 g	0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	0,1 g	0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	6 g	6 g	Propane/Butane

Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g	Water
-------------	-------------	-------------	-------

The macromers used in examples 7-16 may be replaced, partially or in total, with any of the macromers M1 to M17, as alternative it is also possible to add one or more of the shape memory polymers defined below as P1 to P8, with similar results.

#### Examples 17-26: hair treatment using thermoplastic shape memory polymers

The shape memory polymers used in the following exemplary cosmetic compositions can be prepared from two different macrodiols and trimethylhexan-1,6-diisocyanate in accordance with the procedure disclosed in example 1 of WO 99/42147.

Macrodiol	P1	P2	P3	P4
PDX 1500 [wt.%]	48			
PLGA 2000 [wt.%]	52			
PCL 4000 [wt.%]		60		
PCL 10000 [wt.%]			50	60
PDL 2000 [wt.%]		40		
PDL 3000 [wt.%]			50	40
M <sub>w</sub> Copolymer [g/mol]	79100	150000	130000	115000
T <sub>trans</sub> [°C]	34	48	55	55
T' <sub>trans</sub> [°C]	85	89	87	87

Macrodiol	P5	P6	P7	P8
PCL 10000 [wt.%]	78	59	40	20
PDL 10000 [wt.%]	22	41	60	80
M <sub>w</sub> Copolymer	208000	357000	282000	300100

[g/mol]				
T <sub>trans</sub> [°C]	55	54	55	54
T' <sub>trans</sub> [°C]	91	91	93	94

The abbreviations of the macrodiols have the following meaning:

PDX: Poly(para-dioxanone)

PLGA: Poly(L-lactide-co-glycolide)

PCL: Poly( $\epsilon$ -caprolactone)

5 PDL: Poly(pentadecalactone)

The numbers presented in connection with the macrodiols represent the approx. molecular weight of the macrodiols ( $\pm 100$ ).

10 The following hair treatment compositions are used as follows:

A sufficient amount, depending from the length of the hair, of the composition is applied onto the hair. The hair is brought into the desired shape, for example using curlers onto which the hair is wound, or by stretching the hair, followed by drying. Subsequently the hair is warmed to about 95°C. After cooling to room temperature (about 25°C) the curlers are removed. Impressing a second shape of a hairdo (temporary shape) is achieved by warming the first hairdo to about 55°C, bringing the hair into a desired second form of hairdo and cooling to room temperature. Rewarming to about 55°C enables the spontaneous recovery of the first hairdo.

25

**Example 17: Hair fixative**

0,5 g	Polymer P1
1,50 g	Vinylpyrrolidone/Vinylacetate Copolymer
0,20 g	1,2-Propyleneglycol
0,15 g	Perfume
0,5 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
45 g	Water
Ad 100 g	Ethanol

**Example 18: Pump-Spray lotion**

1 g	Polymer P2
0,2 g	Polyquaternium-16
0,4 g	Chiosane
2,5 g	PVP/VA Copolymer
0,12 g	Formic acid
0,15 g	Cetrimoniumphosphate
0,1 g	Laureth-4
0,1 g	2-Hydroxy-4-methoxybenzophenone
0,1 g	Perfume
50 g	Ethanol
Ad 100 g	Water

**Example 19: Aerosol-foam**

1,5 g	Polymer P3
2,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
0,45 g	Glyceryllaurat
0,15 g	Perfume
0,16 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
5,00 g	Propane/Butane (5,0 bar)
15 g	Ethanol
Ad 100 g	Water

5

**Example 20: Aerosol-foam**

2 g	Polymer P4
3,40 g	Vinylcaprolactame/Vinylpyrrolidone/Dimethyl- aminoethylmethacrylate Terpolymer
0,60 g	Formic acid
0,60 g	Hydrogenated castor oil, ethoxylated with 40 Mol Ethyleneoxide
0,22 g	Decylpolyglucoside
0,09 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
0,20 g	Perfume
6,00 g	Propane/Butane (5,0 bar)
Ad 100 g	Water

**Example 21: Aerosol-Spray**

0,5 g	Polymer P5
1,50 g	Octylacrylamide/Acrylic acid/Butylaminoethylmethacrylate/Methacrylate/Hydro xypropylmethacrylate Copolymer
0,15 g	Perfume
10,67 g	Butane (1,5 bar)
33,33 g	Propane/Butane
Ad 100 g	Ethanol

**Example 22: Pumpspray**

2 g	Polymer P6
1 g	Octylacrylamide/Acrylic acid/Butylaminoethylmethacrylate/Methacrylate/Hydro xypropylmethacrylate Copolymer
0,3 g	Perfume
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
10 g	Water
Ad 100 g	Ethanol

5

**Example 23: Aerosol coloring foam**

0,5 g	Polymer P7
1,00 g	Polyquaternium-11 (Luviquat® PQ 11)
0,11 g	3-(((2-Nitro-4-(trifluormethyl)phenyl)amino)- 1,2-propandiol
0,20 g	1,2-Propyleneglycol
0,17 g	Perfume
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
6,00 g	Propane/Butane (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Water

**Example 24: Coloring hair foam fixative**

1 g	Polymer P8
1,00 g	Polyquaternium-11 (Gafquat® 755)
20,10 g	Colorona Carmine Red
0,20 g	1,2-Propyleneglycol
0,17 g	Perfume
0,10 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
6,00 g	Propane/Butane (5,0 bar)
18,66 g	Ethanol
Ad 100 g	Water

5

10

**Example 25:** Pump-foam fixative

	3. A	4. B	C
Polymer P1	1,5 g		
Polymer P2		1,5 g	
Polymer P3			1,5 g
Polyvinylpyrrolidone (K80)	-	-	1,4 g
Vinylcaprolactame/PVP/ DMAPA Copolymer	1,4 g	0,9 g	-
Cocamidopropyl Hydroxysultaine	0,6 g	0,6 g	0,6 g
Cetrimoniumchloride	0,25 g	0,25 g	0,25 g
Betaine	0,1 g	0,1 g	0,1 g
Citric acid	0,1 g	0,1 g	0,1 g

Perfume	0,15 g	0,15 g	0,15 g
Ethanol	2,5 g	2,5 g	2,5 g
Water	Ad 100 g	Ad 100 g	Ad 100 g

**Example 26: Aerosol-foam**

2 g	Polymer P4
0,6 g	Cyclomethicone
0,5 g	Propyleneglycol
0,5 g	Quaternium-80;           diquaternary Dimethylsiloxane
0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchloride
0,2 g	Polyquaternium-11
0,1 g	PEG-12 Dimethicone
6 g	Propane/Butane
Ad 100 g	Water

The shape memory polymer used in examples 17 to 26 may be, partially or in total, be replaced by one of the other polymers P1 to P8, with similar results.

10

15

20



5

10

15

**CLAIMS**

20

1. Method for the treatment of hair, comprising
  - applying a composition onto hair, wherein the composition comprises at least one first active principle or first active complex, selected among or formed from compounds, which are, alone or in combination with further compounds, capable, after application to hair and after the carrying out of the treatment of hair described in the following, to provide a shape memory effect, and wherein the composition comprises at least one second active principle, selected among cationic agents;

30

- previously, at the same time or subsequent to the application of the composition, bringing the hair into a desired shape (permanent memory shape) and
- fixing the memory shape subsequently by inducing a chemical or physical change of the applied agents;

wherein, after a desired or undesired deformation of the memory shape, the initial memory shape can be recalled by means of a physical stimulation.

2. A method according to claim 1, characterized in that the composition comprises at least two active principles, which alone do not show or only show weak shape memory properties and which, after the combined application to hair in accordance with the method according to claim 1, provide hair with a synergistically increased shape memory effect.

3. Method according to claim 1, wherein

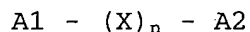
- the first active principle is a crosslinkable macromer, which forms after crosslinking a shape memory polymer, wherein the macromer comprises
  - a) crosslinkable segments, which are crosslinkable by means of a chemical reaction, and
  - b) thermoplastic segments, which are not chemically crosslinkable,

- wherein the memory shape is fixed by means of the chemical crosslinking of the macromer and the therewith associated forming of the shape memory polymer, and wherein the shape memory polymer possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$ .

4. Method for hair treatment, wherein

- a programmed hairdo (permanent shape) obtained in accordance with the method of claim 3, is warmed to a temperature above  $T_{trans}$ ,
- wherein the hair is then brought into a second (temporary) shape and wherein the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

5. Method according to claim 3 or 4, characterized in that the crosslinkable macromer is selected among compounds of the general formula



wherein A1 and A2 designate reactive, chemically crosslinkable groups and wherein  $-(X)_n-$  designates a divalent, thermoplastic polymer or oligomer segment.

6. Method according to claim 5, characterized in that the crosslinkable macromer is selected among polyesters,

oligoesters, polyalkylene glycols, oligoalkylene glycols, polyalkylene carbonates and oligoalkylene carbonates substituted with at least two acrylate groups or methacrylate groups.

5

7. Method according to claim 6, characterized in that the crosslinkable macromer is selected among poly( $\epsilon$ -caprolactone)-dimethacrylate, poly(DL-lactide)-methacrylate, poly(L-lactide-co-glycolide)-dimethacrylate, poly(ethyleneglycol) dimethacrylate, poly(propylenglycol) dimethacrylate, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylate, poly(ethylenadipate)-dimethacrylate, hexamethylenecarbonate-dimethacrylate.

15 8. Method in accordance with any of the preceding claims, characterized in that the composition comprises additionally one macromer having only one terminal or side chain chemically reactive group.

20 9. Method according to claim 1, wherein

- the first active principle is a shape memory polymer, which comprises
  - a) at least one hard segment which can be crosslinked by means of physical interactions, having a first transition temperature  $T'_{trans}$ , which lies above room temperature, and

25

b) at least one soft segment having a second transition temperature  $T_{trans}$  which lies below  $T'_{trans}$ , and

- wherein the memory shape is fixed by means of a physical crosslinking of the shape memory polymers.

10. Method accordance to claim 9, wherein the shaping of the hairs occurs under warming to a temperature of at least  $T'_{trans}$  and wherein the subsequent fixation of the hairdo occurs by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ .

11. Method for hair treatment, wherein

- a programmed hairdo (permanent shape) obtained in accordance with a method according to claims 9 or 10, is warmed to a temperature between  $T'_{trans}$  and  $T_{trans}$ ,
- wherein the hair is then brought into a second (temporary) shape and
- wherein the second shape is fixed by means of cooling to a temperature below  $T_{trans}$ .

20

12. Method for reprogramming of a hairdo (permanent shape) obtained in accordance with the method according to claim 9 into a new permanent shape, wherein

- the is hairdo is warmed to a temperature above  $T'_{trans}$
- followed by bringing the hair into a new shape and

25

- followed by fixing the new shape by means of cooling to a temperature below  $T'_{trans}$ .

13. Method in accordance with any of claims 9 to 12,  
5 characterized in that the shape memory polymer possesses a degree of crystallinity of from 3 to 80% and wherein the ratio of the moduli of elasticity below and above  $T_{trans}$  is at least 20.

10 14. Method according to any of claims 9 to 13, characterized in that the shape memory polymer is a copolyester urethane.

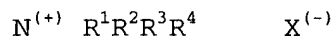
15 15. Method according to claim 14, characterized in that the shape memory polymer is the reaction product of (a) two different macrodiols, selected among  $\alpha,\omega$ -dihydroxypolyesters,  $\alpha,\omega$ -dihydroxyoligoesters,  $\alpha,\omega$ -dihydroxypoly lactones and  $\alpha,\omega$ -dihydroxyoligolactones, and (b) at least one diisocyanate.

20

16. Method for the recovery of a programmed hairdo (permanent shape) obtained by one of the methods according to claims 1, 3, 9 or 12, wherein the hairdo in a temporary shape according to claim 4 or claim 11 or in the shape of a  
25 hairdo obtained by cold forming, is warmed to a temperature above  $T_{trans}$ .

17. Method according to any of the preceding claims, characterized in that the cationic, second active principle is selected among surfactants having cationic groups or groups which can be rendered cationic, polymers having cationic groups or groups which may be rendered cationic, silicone compounds having cationic groups or groups which can be rendered cationic, cationic protein derivatives, cationic protein hydrolysates and betain.

18. Method according to claim 17, characterized in that the cationic surfactant is selected among compounds of the general formula



wherein  $R^1$  to  $R^4$ , independently, designate aliphatic groups, aromatic groups, alkoxy groups, polyoxy alkylene groups, alkylamido groups, hydroxyalkyl groups, alkaryl groups or aryl groups having 1 to 22 carbons atoms, wherein the alkyl groups may be linear, branched or cyclic and wherein at least one of the groups possesses at least 8 carbon atoms and wherein  $X^-$  represents an anion.

19. Method according to claim 17, characterized in that the cationic polymer is selected among

methylvinylimidazoliumchloride/vinylpyrrolidon-copolymers,  
quarternized

vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate-copolymers,  
dimethyldiallylammoniumchloride/sodiumacrylate/acrylamide-

5 copolymers,

vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate/vinylcaprola  
ctam-copolymers,

vinylpyrrolidon/methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlori  
de-copolymers, cationic polysaccharide derivatives,

10 chitosan, chitosan salts, chitosan derivatives.

20. Method in accordance with any of the preceding claims,  
characterized in that the composition comprises the first  
active principle in an amount from 0.01 to 25 wt% and the  
15 second active principle in an amount of from 0.01 to 25  
wt%.

21. Hair cosmetic composition, comprising in a suitable  
cosmetic medium an active complex, wherein the active  
20 complex comprises at least one first active principle,  
selected among compounds which are, alone or in combination  
with further compounds, capable to, after application to  
hair and after carrying out a method according to any of  
claims 1 to 20, to provide the hair with a shape memory  
25 effect and wherein the active complex comprises at least

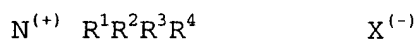


one second active principle, selected among cationic agents.

22. Composition according to claim 21, characterized in  
5 that the first active principle is either  
a macromer which can be crosslinked to a shape memory  
polymer, wherein the crosslinked shape memory polymer  
possesses at least one transition temperature  $T_{trans}$ , and  
wherein the macromer comprises  
10 a) crosslinkable segments, which are crosslinkable by means  
of chemical bonds, and  
b) thermoplastic segments, which are not chemically  
crosslinkable;  
and/or a shape memory polymer, which comprises  
15 a) at least one hard segment which may be crosslinked by  
means of physical interactions, having a first transition  
temperature  $T'_{trans}$ , which lies above room temperature,  
and  
b) at least one soft segment having a second transition  
20 temperature  $T_{trans}$ , which lies below  $T'_{trans}$ ;  
and wherein the second active principle is selected among  
surfactants having cationic groups or groups which may be  
rendered cationic, polymers having cationic groups or  
groups which may be rendered cationic, silicone compounds  
25 having cationic groups or groups which may be rendered

cationic, cationic protein derivatives, cationic  
proteinhydrolysate derivatives and betain.

23. Composition according to claim 22, characterized in  
5 that the cationic surfactant is selected among compounds of  
the general formula



- 10 wherein  $R^1$  to  $R^4$ , independently, designate aliphatic groups,  
aromatic groups, alkoxy groups, polyoxy alkylene groups,  
alkylamido groups, hydroxyalkyl groups, alkaryl groups or  
aryl groups having 1 to 22 carbons atoms, wherein the alkyl  
groups may be linear, branched or cyclic and wherein at  
15 least one of the groups possesses at least 8 carbon atoms  
and wherein  $X^-$  represents an anion.

24. Composition according to claim 22, characterized in  
that the cationic polymer is selected among  
20 methylvinylimidazoliumchloride/vinylpyrrolidon-copolymers,  
quarternized  
vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate-copolymers,  
dimethyldiallylammoniumchloride/sodiumacrylate/acrylamide-  
copolymers,  
25 vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate/vinylcaprola  
ctam-copolymers,

vinylpyrrolidon/methacrylamidopropyltrimethylammoniumchloride-copolymers, cationic polysaccharide derivatives, chitosan, chitosan salts, chitosan derivatives.

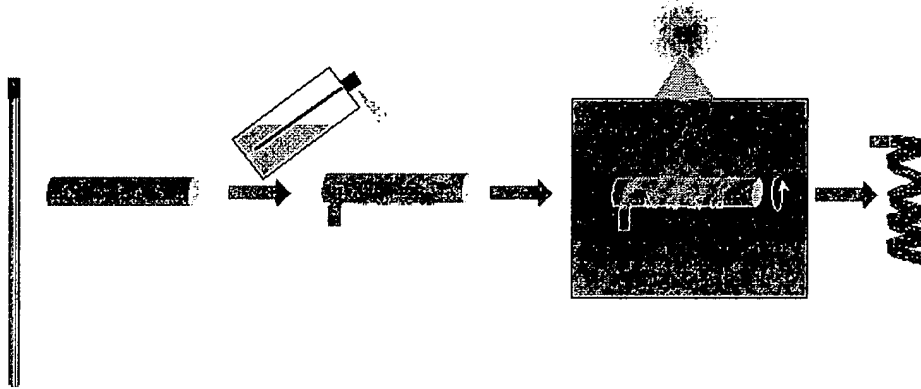
- 5 25. Composition according to any of claims 21 to 24, characterized in that the shape memory polymer is contained in an amount of from 0.01 to 25 wt% and wherein the cationic agent is contained in an amount of from 0.01 to 25 wt%.
- 10 26. Composition according to any of claims 21 to 25, characterized in that at least two active principles are contained, which show alone no or only weak shape memory properties but which, after combined application onto hair according to claim 1, provide a synergistically increased
- 15 shape memory effect.
27. Cosmetic preparation, comprising a composition according to any of claims 21 to 26, characterized in that the preparation is present in the form of a lotion, a spray
- 20 lotion, a cream, a gel, a gelfoam and aerolsprays, a non-aerosolspray, and aerosolfoam, a non-aerosolfoam, a O/W- or W/O emulsion, a micro emulsion or a hair wax.
28. Preparation according to claim 27, characterized in
- 25 that additionally 0.01 to 25 wt% of at least one active

principle are contained, selected among hair conditioning agents, hair fixative agents and hair coloring agents.

**ABSTRACT**

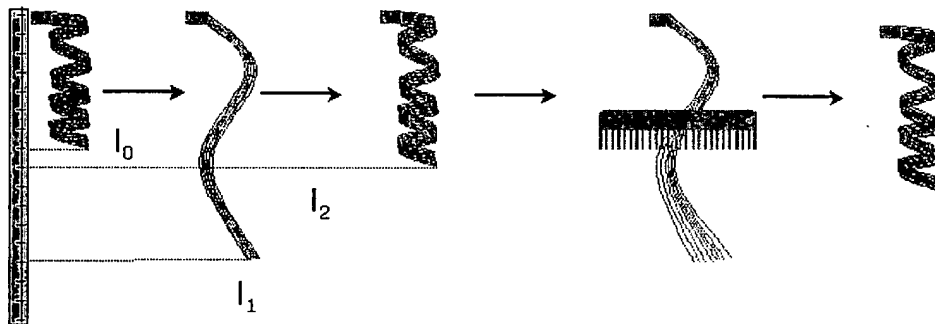
Disclosed is a method for achieving a recallable hair deformation. A composition is applied onto hair, comprising at least one first active principle or active complex, which, alone or in combination with further compounds, is able, after application to the hair and after carrying out the treatment of hair in accordance with the present invention, to provide a shape memory effect. The composition comprises at least one second active principle, which is a cationic agent. The hair is brought into a defined (permanent) shape and the permanent shape is subsequently fixed by means of inducing a chemical or physical change of the applied agents, wherein after a desired or undesired deformation, the memory shape of the initial memory shape may be recovered by means of a physical stimulation. In addition to the permanent hairdo, a second (temporary) shape can be impressed. Furthermore, disclosed is a method for the recovery of a once programmed permanent hairdo, which has been brought into a temporary shape or which has been deformed in any other way.

Figur 1:



5

Figur 2:



10

BEST AVAILABLE COPY